

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

С.В.Бухаров, Н.А. Мукменева, Г.Н. Нугуманова

**ФЕНОЛЬНЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ
3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛАЦЕТАТА**

2006

**Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический университет»**

С.В.Бухаров, Н.А. Мукменева, Г.Н. Нугуманова

**Фенольные стабилизаторы на основе
3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата**

Монография

**Казань
КГТУ
2006**

Бухаров, С.В. Фенольные стабилизаторы на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата: / С.В. Бухаров, Н.А. Мукменева, Г.Н.Нугуманова. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. 200с.

Рассмотрены методы синтеза широкого круга полифункциональных и полифенольных стабилизаторов, в том числе макроциклической структуры, с 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзильными фрагментами. Приведены результаты исследований реакционной способности 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата, методы его активации в реакциях со слабыми нуклеофилами. Дана сравнительная характеристика антиокислительной и светостабилизирующей активности фенольных стабилизаторов на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата. Обсуждены вопросы цветостабилизации полимеров в присутствии ди(гидроксифенил)метановых антиоксидантов. Рассмотрены ассоциативные процессы в ряду пространственно-затрудненных фенольных соединений.

Книга рассчитана на научных сотрудников, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов, работающих в области синтеза и применения стабилизаторов полимеров.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского государственного технологического университета

Рецензенты: зав. лаб. ИОФХ, им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН,
д-р хим.наук, *М.А. Пудовик*
проф. кафедры химии полимеров Химического
института им. А.М. Бутлерова КГУ,
д-р хим.наук *И.В. Коновалова*

© С.В. Бухаров, Н.А. Мукменева,
Г.Н. Нугуманова, 2006
Казанский государственный
технологический университет, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

	Предисловие	6
	Введение	8
1	Применение 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзильных производных в синтезе фенольных стабилизаторов	10
2	Превращения 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил-ацетата в различных средах	27
2.1	Алкильное расщепление 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата	27
2.2	Превращения 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата, протекающие через стадию депротонирования	35
3	Синтезы пространственно затрудненных фенольных соединений на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата в присутствии оснований	44
3.1	Реакции 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата с азотсодержащими соединениями	44
3.2	Взаимодействие 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил-ацетата с C- и S-нуклеофилами	52
3.3	Реакции 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата со спиртами	54
4	Синтезы пространственно затрудненных фенольных соединений на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата в присутствии кислотных катализаторов	61
4.1	Реакции 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата со спиртами	61
4.2	Бензилирование ароматических соединений 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетатом	65
4.3	Реакции 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата в муравьиной кислоте	76
4.4	Синтез 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзильных производных каликс[4]резорцинов	82

5	Синтез пространственно затрудненных фенольных соединений на основе индола	91
6	Ассоциативные процессы в ряду пространственно затрудненных фенольных соединений	102
6.1	Структура и межмолекулярные взаимодействия N-фенил-N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)тиомочевины	102
6.2	Структура и межмолекулярные взаимодействия N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)тиомочевины	106
6.3	Структура и межмолекулярные взаимодействия N,N'-ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)мочевины	107
6.4	Структура и межмолекулярные взаимодействия 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилацетата	112
7	Некоторые вопросы практического применения стабилизаторов на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилацетата	118
7.1	О взаимосвязи структуры пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов с их окрашивающими свойствами	118
7.1.1	Продукты превращений ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов, вызывающие окрашивание полимеров	119
7.1.1.1	Взаимосвязь между цветом и структурой гидрогалъвиноксила и его солей	119
7.1.1.2	Хромофорные продукты превращений 3,5-ди-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)-2,4-дигидроксибензофенона	130
7.1.2	О возможности получения неокрашивающих стабилизирующих композиций на основе ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов	136
7.2	Антиокислительные свойства стабилизаторов на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилацетата	140
7.2.1	Сравнительная антиокислительная активность аминов, содержащих 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензильные фрагменты	141

7.2.2	Бензилированные ароматические амины как стабилизаторы резиновых смесей	144
7.2.3	Изучение антиокислительных и светостабилизирующих свойств 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзильных производных 2,4-дигидроксibenзофенона	147
7.2.4	Сравнение антиокислительной активности полифенольных стабилизаторов	154
	Заключение	159
	Библиографический список	161
	Приложение	177

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема старения и стабилизации полимеров составляет крупный раздел полимерного материаловедения – науки о создании полимерных материалов, сохранении и регулировании их свойств, которое невозможно без использования специальных добавок – стабилизаторов (антиоксидантов).

Среди них особая роль принадлежит пространственно затрудненным фенолам – наиболее распространенным и универсальным антиоксидантам, замедляющим старение органических материалов и находящим широкое применение в таких отраслях, как нефтехимия, полимерная химия, пищевая промышленность, медицина, косметическое производство и т.д.

В настоящее время накоплена обширная литература, посвященная химии пространственно затрудненных фенолов (ПЗФ), которая относится к 70-80 годам прошлого века. В подавляющем большинстве обзоров и монографий рассматриваются теоретические аспекты действия ПЗФ в полимерах, реакционная способность фенолов и образующихся из них феноксильных радикалов, а также продуктов их превращения, существенные для проблемы ингибированного окисления.

Гораздо менее обобщена информация в области, касающейся непосредственно синтеза и технологии получения стабилизаторов. Она носит разрозненный характер и представлена в основном в виде статей в периодической печати. Среди них следует отметить исследования Московской, Ленинградской (Санкт-Петербургской), Новосибирской, Казанской химических школ. Основными направлениями этих работ явились оптимизация путей синтеза и разработка новых полифункциональных фенольных стабилизаторов (Ершов В.В., Никифоров Г.А. с сотр., Коптюг В.А. с сотр., Кирпичников П.А., Мукменева Н.А. с сотр.); синтез и исследование олигомерных и водорастворимых пространственно затрудненных фенольных соединений (Домнина Н.С. с сотр.); синтез и изучение лигандов и металлокомплексов с пространственно затрудненными фенольными фрагментами (Милаева Е.Р.).

Исключением являются отечественная монография Ершова В.В. с соавторами «Пространственно затрудненные фенолы» (1978 г.), в ко-

торой в отдельной главе описывается алкилирование фенолов и его гомологов олефинами и диенами, а также некоторые специфические методы синтеза ПЗФ, и монография Горбунова Б.Н. с соавторами «Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов» (1981 г.), один из разделов которой посвящен технологическим методам получения фенольных стабилизаторов полимеров в промышленных и полупромышленных масштабах.

Настоящая монография, в какой-то степени, восполняет пробел, существующий в публикациях по синтетическим проблемам пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов.

Авторы не преследовали цели дать всеобъемлющее обсуждение проблемы, а сосредоточили основное внимание на результатах собственных исследований, проводимых ими в течение последнего десятилетия.

Основная идея монографии заключается в том, что использование единого исходного агента, позволяющего вводить стерически затрудненные фенольные фрагменты в молекулы различных органических соединений, создает предпосылки для универсального подхода к синтезу фенольных стабилизаторов и возможности быстро менять ассортимент антиоксидантов.

В монографии описаны результаты исследований по разработке новых методов синтеза фенольных антиоксидантов на базе высокореакционного бензилирующего агента – 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилацетата, выбранного в качестве синтетической основы для получения различных моно- и поли-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилсодержащих стабилизаторов.

Авторы выражают благодарность профессору Самуилову Я.Д., профессору Литвинову И.А., доктору химических наук Бурилову А.Р., кандидату химических наук Черновой А.В., кандидату химических наук Касымовой Э.М., принимавшим участие в выполнении исследований, обсуждаемых в настоящей монографии.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ современного состояния химии пространственно затрудненных фенольных соединений, основной областью практического применения которых является стабилизация органических сред и полимерных материалов, свидетельствует о неослабевающем внимании к поиску новых методов получения этих ингибиторов свободно радикальных цепных окислительных процессов. От других соединений подобного назначения их выгодно отличает высокое и разноплановое защитное действие, удовлетворительная растворимость во многих органических растворителях, умеренная летучесть и низкая токсичность. В отличие от аминных стабилизаторов они не образуют канцерогенных продуктов, что является существенным экологическим преимуществом их производства и применения. Поэтому многие пространственно затрудненные фенольные стабилизаторы могут применяться в полимерах, контактирующих с продуктами питания, лекарственными веществами, биологическими средами, включая организм человека.

В связи с этим, разработка новых эффективных методов получения пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов является актуальной задачей.

С точки зрения новых путей синтеза фенольных стабилизаторов большой интерес представляет введение стерически затрудненных фенольных фрагментов в молекулы различных органических соединений. В мировой практике для этой цели используют относительно малоактивные 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилирующие агенты, что обуславливает необходимость проведения реакций при повышенной температуре и ведет к накоплению побочных продуктов, а в случае реакций с ароматическими соединениями - применения избытка сильных минеральных кислот, создающего технологические и экологические проблемы. Принцип построения монографии отражает логику подхода к выбору и реализации оптимальных методов синтеза таких стабилизаторов.

Первая глава посвящена обсуждению теоретических основ реакционной способности 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилирующих

агентов, природы и свойств активных химических частиц (ионов, активных молекул), участвующих в их химических превращениях.

Теоретические подходы, равно как и экспериментальные методы синтеза ПЗФ являются предметом рассмотрения в последующих главах. Так, в гл. 3 и 4 описываются реакции 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата с нуклеофильными соединениями различного типа. Наряду с синтезами в присутствии кислотных катализаторов, описаны методы селективного проведения процессов бензилирования слабых N-, C-, S-нуклеофилов под действием оснований или в среде диполярных апротонных растворителей и простейших спиртов.

Большой раздел монографии посвящен одному из основных направлений современной химии – надмолекулярной организации соединений на примере ассоциативных процессов в ряду ПЗФ, которые могут оказывать существенное влияние на их реакционную способность.

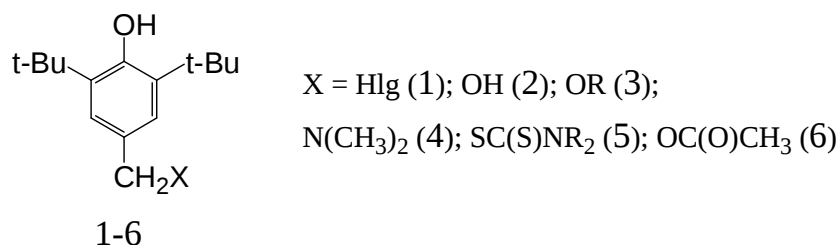
Последняя глава посвящена аспектам практического применения соединений, синтезированных на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата, в которой дана сравнительная характеристика их антиокислительной и светостабилизирующей активности и рассмотрены весьма важные для стабилизации полимеров вопросы о взаимосвязи структуры ПЗФ с их окрашивающими свойствами, о природе хромофорных продуктов превращений фенольных антиоксидантов и механизмах их образования.

В приложении монографии приведена таблица спектров ЯМР большого числа пространственно затрудненных фенольных соединений.

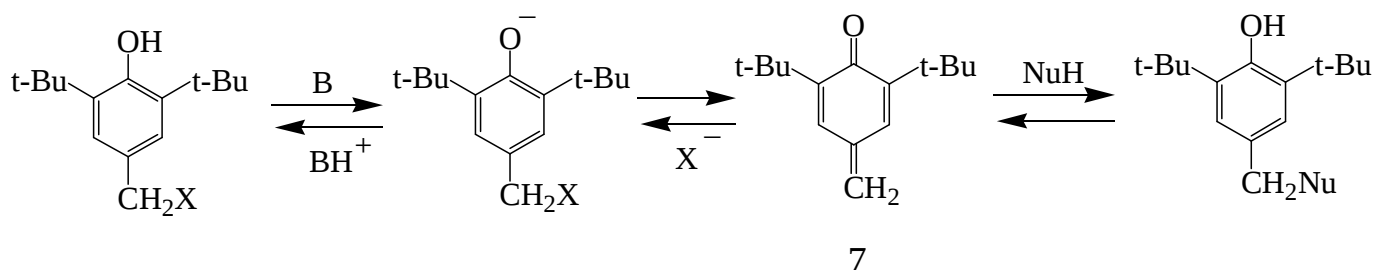
Авторы надеются, что данная монография будет интересной и полезной для научных сотрудников и химиков-технологов, работающих с пространственно затрудненными фенолами, а также студентам и аспирантам ВУЗов при выполнении научно-исследовательских работ.

1. ПРИМЕНЕНИЕ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИ-БЕНЗИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В СИНТЕЗЕ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

Одним из наиболее часто используемых приемов синтеза пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов является введение одного или нескольких стерически затрудненных фенольных фрагментов, в частности 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных, в молекулу какого-либо субстрата. Для их введения могут быть использованы соответствующие замещенные бензилгалогениды (1), бензиловый спирт (2) и его эфиры (3), фенольные основания Манниха (4), дитиокарбамидные производные (5), бензилацетат (6) [1, 2].



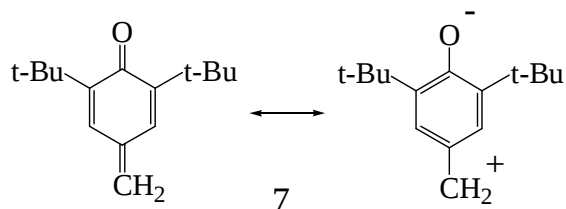
Все перечисленные соединения обладают тем общим свойством, что при действии на них оснований в качестве промежуточного соединения возникает высоко реакционноспособный 2,6-ди-*трет*-бутилметиленихинон (7), дальнейшие превращения которого определяют состав продуктов [1, 3]. Метиленихинон (7) в мягких условиях взаимодействует с нуклеофилами с образованием продуктов бензилирования.



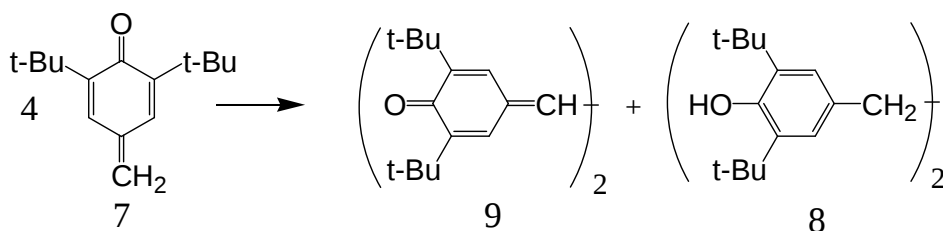
Следует отметить, что в подобных реакциях в качестве оснований могут выступать сами нуклеофилы, например, амины. Этот вывод

сделан на основе единства продуктов реакций бензилирующих агентов (1) и метиленхинона (7) с одними и теми же аминами [4].

Легкость присоединения нуклеофилов к метиленхинону объясняется вкладом граничной структуры со стерически закрытым отрицательно заряженным и активным положительно заряженным центром [5].

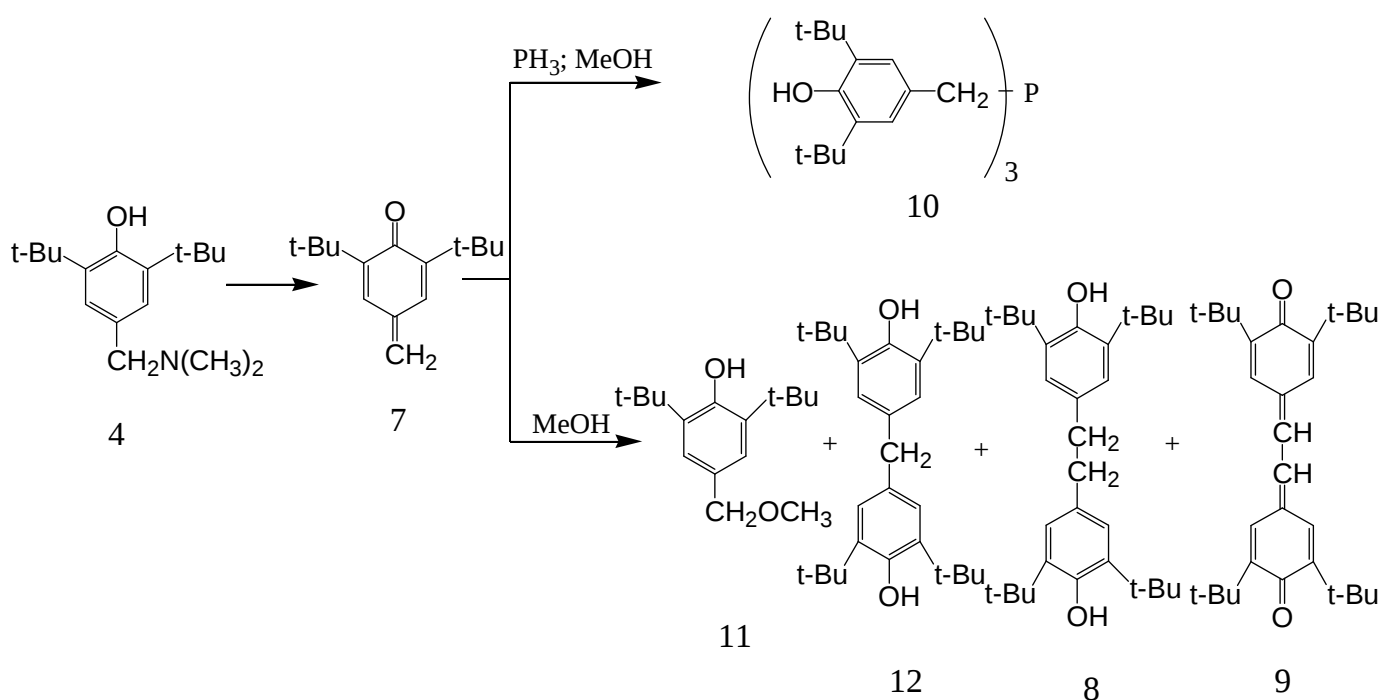


Кроме взаимодействия с нуклеофильными агентами метиленхинон (7) вступает в реакцию димеризации и диспропорционирования с образованием 1,2-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)этана (8) и 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилстильбен-4,4'-хинона (9) [1, 3].



В плане синтеза фенольных стабилизаторов, взаимодействие 2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинона (7) с нуклеофильными реагентами является процессом, приводящим к целевым продуктам. В то же время димеризацию и диспропорционирование следует рассматривать как побочные превращения метиленхинона (7). Преобладающее направление реагирования промежуточного метиленхинона (7), т.е. селективность реакции, зависит от нуклеофильности применяемого в реакции с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенильным производным реагента [3]. В этом отношении можно провести аналогию с реакциями мономолекулярного нуклеофильного замещения, в которых изменение природы нуклеофила может привести к изменению соотношения продуктов [6, 7]. Так, например, при взаимодействии N,N-диметил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифениламина (4) с фосфином в среде метанола с высоким выходом образуется трис(3,5-ди-*трет*-

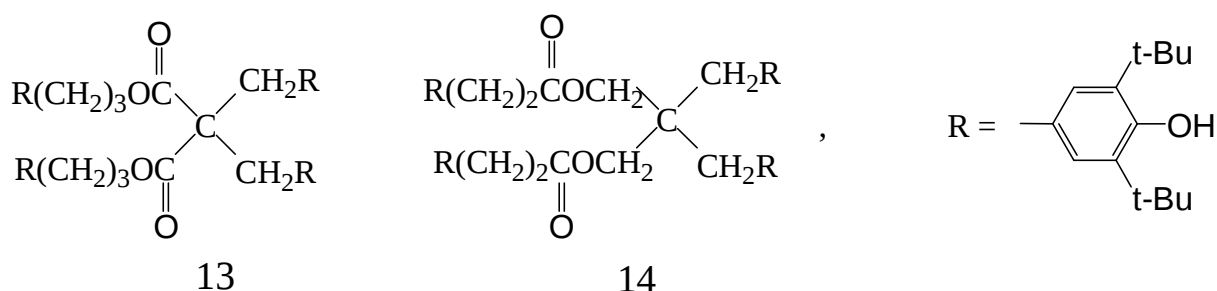
бутил-4-гидроксibenзил)фосфин (**10**) [8, 9], в то время как в отсутствие фосфина в условиях щелочного катализа продуктами реакции являются метокси(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)метан (**11**), дифенилэтан (**8**), стильбенхинон (**9**) и бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)метан (**12**) [10]. Соединение (**12**) возникает вследствие обратимости реакции Манниха {реакции деаминаметилирования соединения (**4**)}, как продукт взаимодействия 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с формальдегидом [11].



Следует отметить, что метиленхиноны занимают исключительно важное место в химии пространственно затрудненных фенолов. С одной стороны, являясь промежуточными соединениями в радикальных превращениях пространственно затрудненных фенолов, они во многом определяют их характер, что имеет существенное прикладное значение для управления процессами торможения окислительной деструкции полимеров. Метиленхиноны эффективно взаимодействуют как с пероксидными, так и с алкильными радикалами [12, 13] и эффективно ингибируют процессы окисления полимеров [14]. С другой стороны, простота получения метиленхинонов и их высокая реакционная способность позволяет с успехом применять эти соединения в синтезе разнообразных производных пространственно затрудненных фенолов [1].

Превращения 2,6-ди-*трет*-бутилметиленихинона (7), образующегося в качестве промежуточного соединения в нуклеофильных реакциях и при окислении бензильных производных пространственно затрудненных фенолов, широко изучены разными авторами. Таким образом были получены различные аминотильные производные 2,6-ди-*трет*-бутилфенола [4, 15, 16, 17], простые и сложные эфиры стерически затрудненных оксиарилбензиловых спиртов [5, 18, 19], соединения ряда пространственно затрудненных фенолов, содержащие фосфор [8, 9, 20, 21, 22], серу [18, 23] и галогены [24].

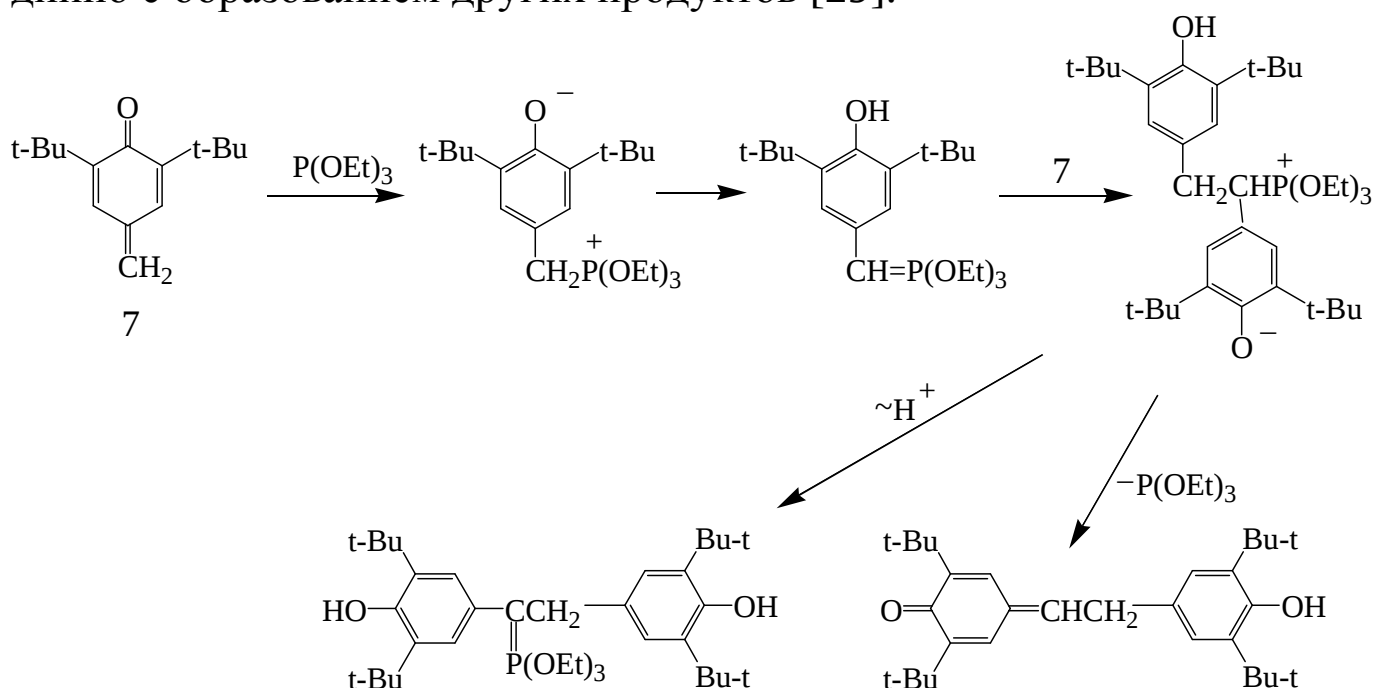
Большой интерес в плане синтеза эффективных фенольных стабилизаторов представляет взаимодействие 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных производных в условиях основного катализа с C-нуклеофилами, такими как малоновый эфир, цианацетамид, нитрометан, цианоуксусный эфир и др. [25, 26]. С использованием этих реакций были получены эффективные стабилизаторы – фенозаны (13, 14) [27, 28]:



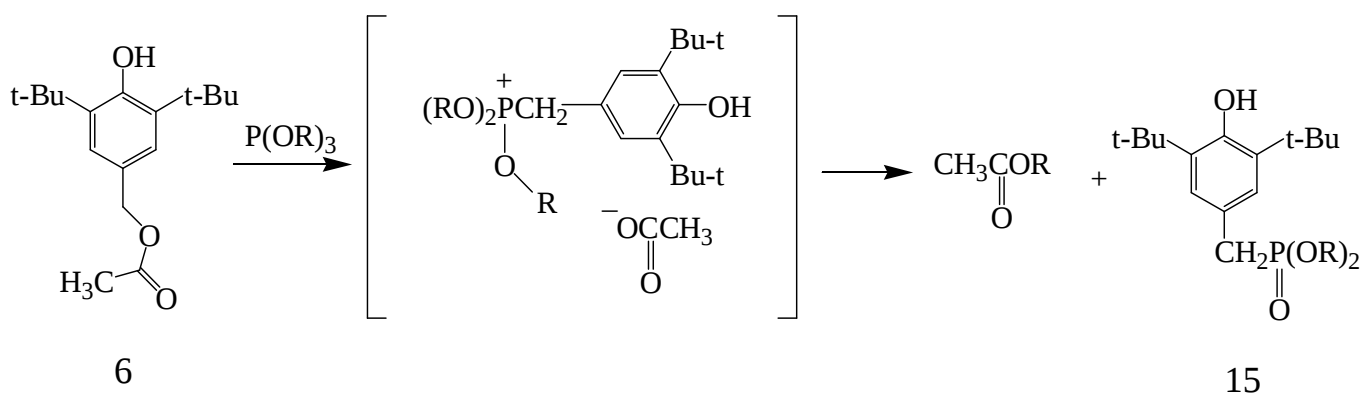
Следует отметить, что большие синтетические возможности 2,6-ди-*трет*-бутилметиленихинона (7) и, следовательно, его предшественников - 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных производных (1-6) - в значительной степени обусловлены наличием объемных *трет*-бутильных групп в этих молекулах. Стерическое экранирование карбонильного кислорода в метиленихиноне (7) значительно повышает его устойчивость по сравнению с незамещенным метиленихиноном, который не существует в свободном виде и сразу же полимеризуется в процессе получения [3]. Метиленихинон (7) может быть выделен в индивидуальном состоянии, хотя при комнатной температуре в течение нескольких минут он также претерпевает необратимый синглет - триплетный переход с последующим образованием характерных продуктов превращений метиленихинона в триплетном

(бирадикальном) состоянии [3]. Благодаря относительной устойчивости метиленхинона (7), разнообразные нуклеофильные и электрофильные реагенты успевают вступить с ним в реакцию, сводя к минимуму образование продуктов его димеризации и диспропорционирования (8 и 9).

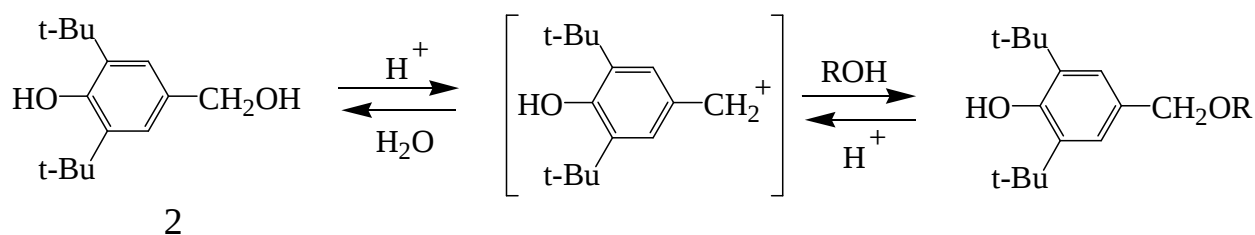
По-видимому, в некоторых случаях взаимодействие 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксibenзильных производных с нуклеофильными агентами может происходить в результате нуклеофильной атаки на бензильный атом углерода без промежуточного образования метиленхинона (7). Так, например, образование диалкилбензилфосфонатов (15) в реакции 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксibenзилацетата (6) с триалкилфосфитами [8, 9, 21, 22] нельзя представить как результат присоединения последних к метиленхинону (7). Известно, что присоединение триэтилфосфита к метиленхинону (7) протекает многостадийно с образованием других продуктов [29]:



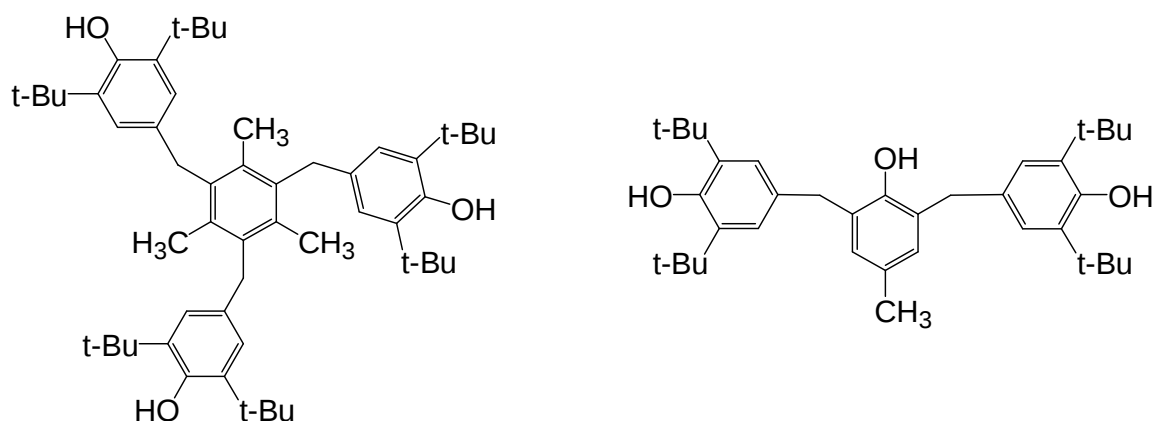
Протеканию неклассической реакции Арбузова при взаимодействии бензилацетата (60) с фосфитами способствует, вероятно, то обстоятельство, что последние обладают слабыми основными свойствами [30] и не вызывают образование метиленхинона (7).



В условиях кислотного катализа протекают реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных производных со слабыми нуклеофилами, такими как вода и спирты. Так, при конденсации бензильного спирта (2) с алифатическими спиртами в присутствии толуолсульфокислоты получены соответствующие простые эфиры [5]:

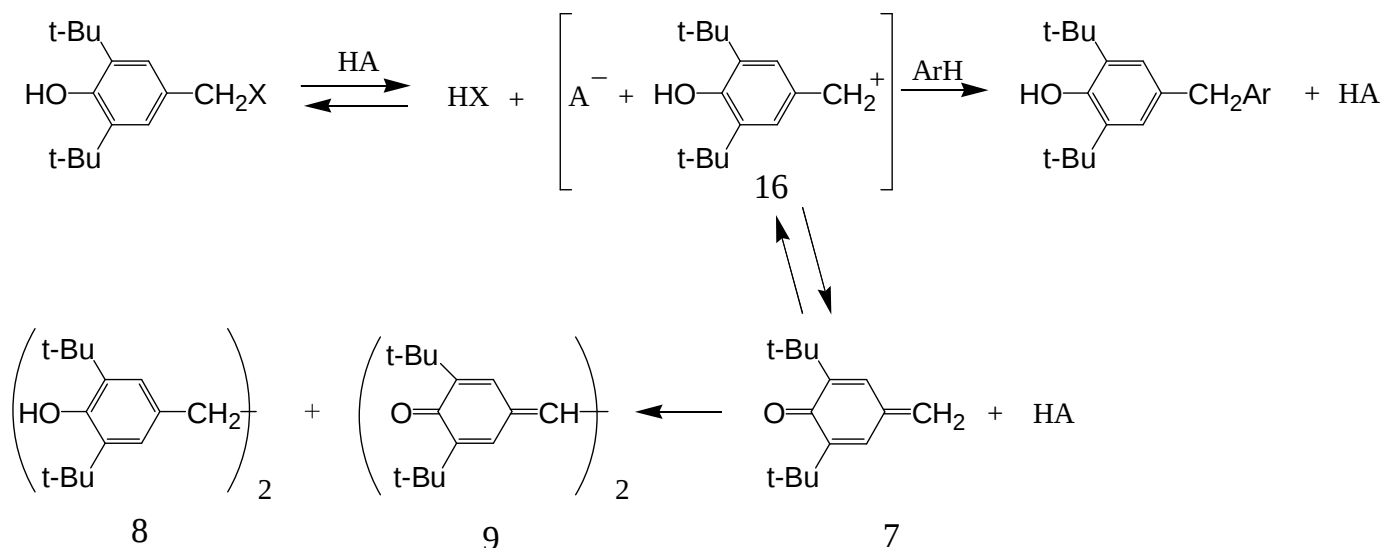


Наиболее важным с практической точки зрения направлением синтетического применения стерически затрудненных 4-гидроксibenзильных производных является их использование в качестве бензилирующих агентов в синтезах многоядерных фенольных стабилизаторов. В молекулах таких стабилизаторов два или три бензильных фрагмента, содержащих пространственно-затрудненный гидроксил, соединены с центральным ароматическим кольцом.



В настоящее время разработаны технологии получения много-ядерных фенольных стабилизаторов с использованием в качестве бензилирующих агентов 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильного спирта, его метилового и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильного эфиров [2]. В литературе встречаются также примеры бензилирования ароматических соединений под действием 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилхлорида [31] и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил-ацетата (6) [32, 33]. Эти реакции проводят, как правило, при температуре 0 - +15°C в растворе хлоралканов в присутствии избытка сильной минеральной кислоты, что, по-видимому, в какой-то степени (реакции проходят гетерофазно) подавляет превращение бензильного карбкатиона (16) в 2,6-ди-*трет*-бутилметилехинон (7) [3], который в отсутствие способных присоединяться к нему нуклеофильных или электрофильных агентов претерпевает димеризацию и диспропорционирование с образованием в качестве побочных продуктов дифенилэтана (8) и стильбенхинона (9).

Большое влияние температуры на селективность этих процессов обусловлено, возможно, тем, что из-за большей энергии активации реакции элиминирования при повышении температуры начинают преобладать над реакциями замещения [34].



Таким образом, для эффективного бензилирования ароматических соединений стерически затрудненными 4-гидроксibenзильными производными необходимо свести к минимуму превращения промежуточно образующегося бензильного карбкатиона (16) в 2,6-

ди-*трет*-бутилметиленихинон (7). Это достигается проведением процесса в мягких условиях (при максимально низкой температуре) и в присутствии избытка кислотного катализатора, сдвигающего в соответствии с законом действия масс равновесие превращения бензильный карбкатион (16) - метиленихинон (7) в сторону исходного. Относительная устойчивость стерически затрудненного метиленихинона (7), то есть сравнительно невысокая скорость его димеризации и диспропорционирования, и здесь играет свою положительную роль. В условиях равновесия между промежуточными частицами (16) и (7) устойчивость метиленихинона (7) способствует увеличению выхода продуктов взаимодействия бензильного карбкатиона со спиртами и ароматическими углеводородами.

Следует отдавать себе отчет в том, что реакции замещения и отщепления у бензильного атома углерода в неполярных средах являются, скорее всего, кооперативными процессами, протекающими без существенного разделения зарядов, и говорить о бензильном карбкатионе в этом случае можно лишь условно. Считается, что реакции с гетеролитическим разрывом связей, проходящие в средах, не способных эффективно стабилизировать возникающие заряды за счет сольватации, следует рассматривать как процессы мономолекулярной перегруппировки оптимального «микрореактора» - гетероассоциата, включающего молекулы реагентов и катализатора [35]. Таким образом, кислотно катализируемые реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных производных протекают, по-видимому, через тот или иной ассоциативный комплекс реагентов и кислотного катализатора, имеющий определенный частичный положительный заряд на бензильном атоме углерода, который условно называем бензильным карбкатионом.

Таким образом, использование 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных производных (1-6) для введения пространственно затрудненных фенольных фрагментов в различные соединения в подавляющем большинстве случаев основано на способности этих соединений выступать в качестве предшественников соответствующего 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильного карбкатиона (16) и 2,6-ди-*трет*-бутилметиленихинона (7).

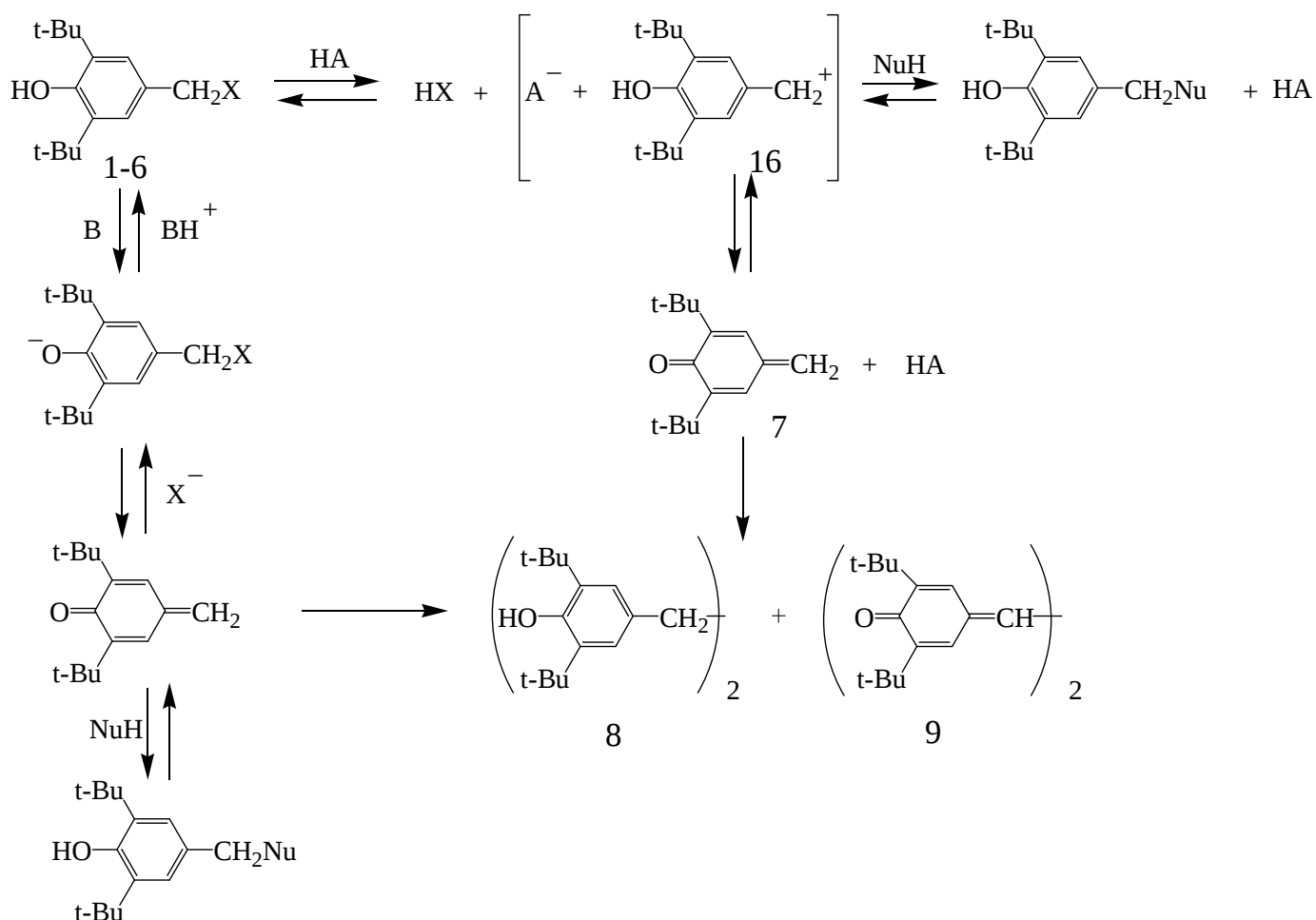


Схема 1

Следует отметить, что данная схема в значительной степени умозрительна, поскольку обоснована лишь строением продуктов превращений. В частности, выбор в пользу приведенного механизма для взаимодействия бензилирующих агентов с аминами - нуклеофилами, обладающими выраженными основными свойствами (через промежуточное образование метиленхинона (7), а не прямое нуклеофильное замещение у бензильного углеродного атома), сделан, как отмечено выше, на основе единства продуктов реакций этих агентов и метиленхинона (7) с одними и теми же аминами.

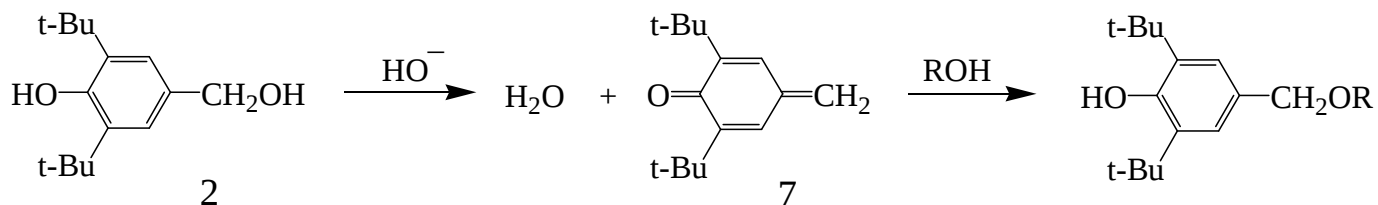
В соответствии со схемой 1 реакционная способность 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильных производных в реакциях с нуклеофилами определяется их кислотными свойствами и свойствами уходящей группы X. Ввиду небольших различий в электронном влиянии *пара*-заместителей (табл. 1), фенолы (1-6), по-видимому, мало отличаются между собой по кислотным свойствам.

Таблица 1

Индуктивные константы *пара*-заместителей пространственно
затрудненных фенолов

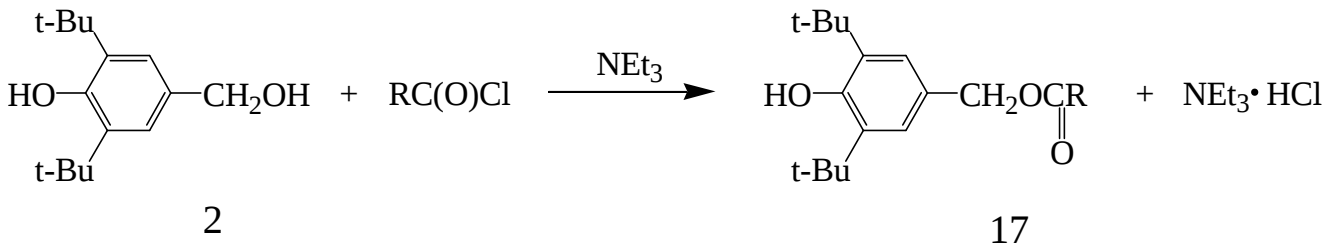
Пара-за- меститель	CH ₂ Cl	CH ₂ N(CH ₃) ₂	CH ₂ OH	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OC(O)CH ₃
σ _I [36, 38]	0,26	0,05-0,07	0,01- 0,10	0,06	0,16

Как видно из табл. 1, хлорметильный и ацетоксиметильный заместители по электроноакцепторным свойствам лишь не намного превосходят диметиламинометильный, гидроксиметильный и метоксиметильный. В то же время N,N-диметил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзиламин (4), 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзиловый спирт (2) и его эфиры имеют плохие уходящие группы X и, следовательно, должны быть относительно малоактивными предшественниками 2,6-ди-*трет*-бутилметиленихинона (7) по сравнению с бензилгалогенидами (1) и бензилацетатом (6). Действительно, если взаимодействие 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилхлорида с малоновым эфиром в присутствии оснований протекает уже при -10°C, то для осуществления аналогичного превращения с участием бензиламина (4) необходим достаточно длительный нагрев до 80-100°C [25]. В подобных относительно жестких условиях происходит образование 2,6-ди-*трет*-бутилметиленихинона (7) при основном катализе из бензилового спирта (2) [5] и его эфиров (3). Так, реакцию бензилового спирта (2) с алифатическими спиртами проводят в присутствии щелочи при температуре около 100°C в течение 4-5 часов [37].

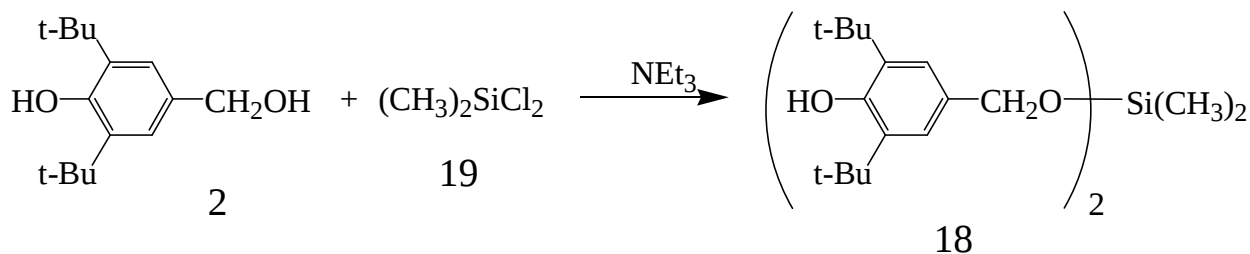


Следует отметить, что для бензилового спирта (2) имеется возможность протекания реакций по бензильному гидроксилу. Так, при взаимодействии соединения (2) с хлорангидами карбоновых ки-

слот при катализе триэтиламино́м получены соответствующие бензиловые эфиры [37]:



При температуре реакций 50°C выход эфиров (17) достигает 80%. Кремнийсодержащий бис-фенольный стабилизатор (18) получен в реакции бензилового спирта (2) с диметилдихлорсиланом (19) [38]:



В присутствии кислотных катализаторов превращения бензилирующих агентов (**1-6**), согласно схеме 1, протекают через промежуточное образование бензильного карбкатиона (**16**):

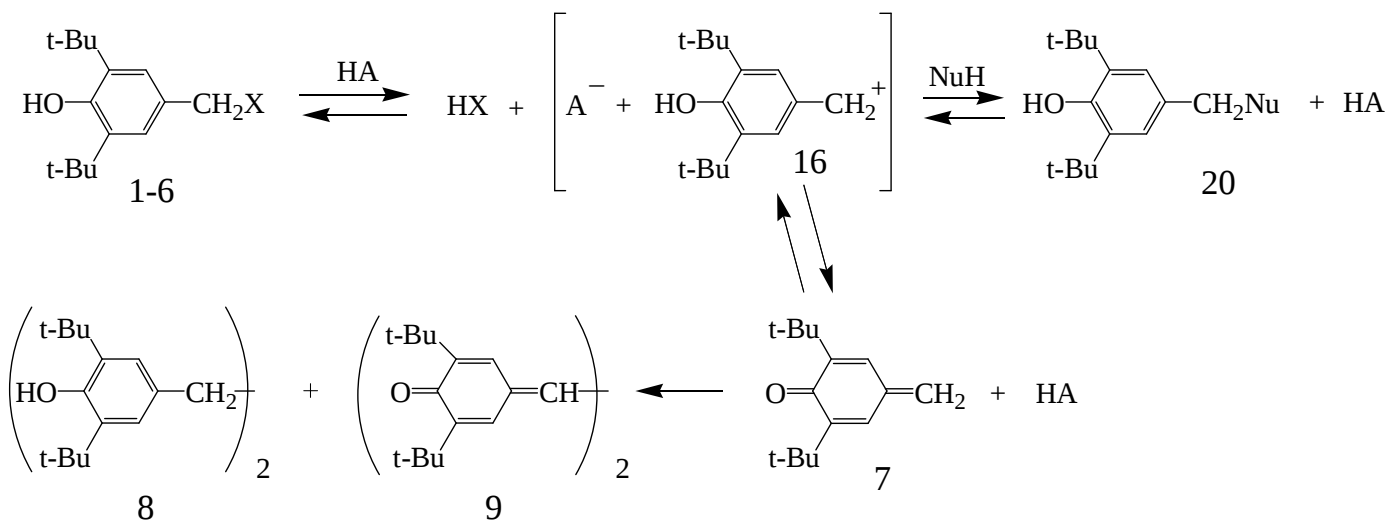


Схема 2

Как видно из схемы 2, скорость образования продуктов (20) должна зависеть от константы равновесия: бензилирующий агент (1-6) - бен-

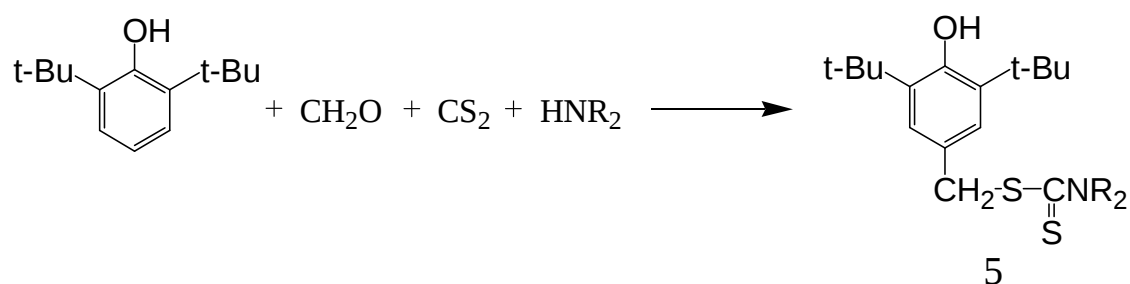
зильный карбкатион (16), т.е. от того, насколько хорошей уходящей группой является группа X. Как указано выше, диметиламинный, гидроксильный и оксиалкильные заместители в соединениях (2, 3, 4) не являются хорошими уходящими группами, поскольку даже в протонированном виде обладают достаточными нуклеофильными свойствами для смещения равновесия стадии образования бензильного карбкатиона в сторону исходных соединений. Более хорошей уходящей группой, особенно при ее протонировании, является ацетатная группа в бензилацетате (6). Кроме того, выделяющаяся в ходе реакции уксусная кислота должна смещать равновесие: бензильный карбкатион (16) - метиленхинон (7) в сторону первого, уменьшая при этом выход побочных продуктов димеризации и диспропорционирования метиленхинона - соединений (8) и (9).

Таким образом, 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетат (6) в синтезе пространственно затрудненных фенольных соединений является более подходящим реагентом как в кислотно-катализируемых реакциях, так и в реакциях, протекающих через промежуточное образование метиленхинона (7), по сравнению с обычно применяемыми для этих целей бензилирующими агентами - стерически затрудненными основанием Манниха (4), бензиловым спиртом (2) и его эфирами (3). Из них промышленно доступным в России является только N,N-диметил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзиламин (4). Это соединение представляет собой полупродукт в синтезе 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (21), производство которого освоено на Стерлитамакском нефтехимическом заводе. В Европе и США в качестве бензилирующих агентов для алкилирования ароматических соединений, в частности при получении 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксibenзил)мезитилена (22), применяют 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзиловый спирт (2) и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксиметилфенол (11) [39, 40]. Недостатком использования бензилового спирта (2) является еще и то обстоятельство, что он сам получается с низким выходом и большим количеством побочных продуктов [37]. Разработка технологичных методов получения метоксиметилфенола (11) проводилась в 90-х годах в России [41].

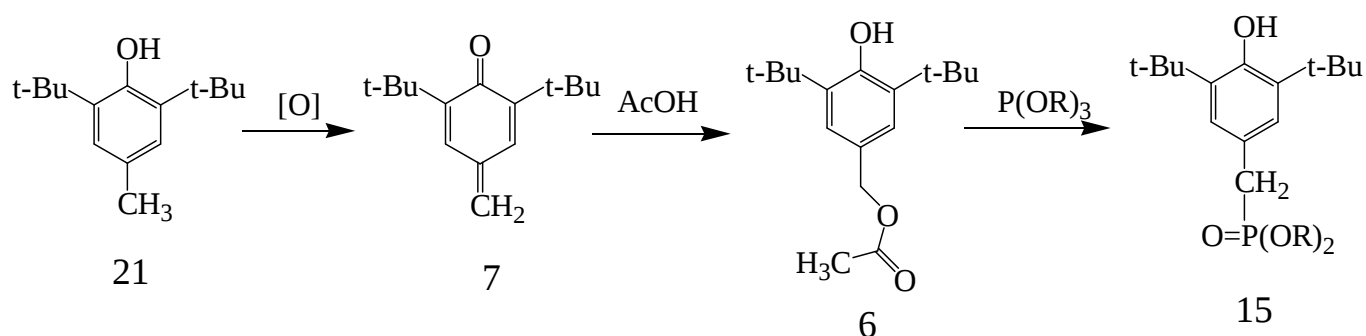
Следует отметить, что высоко реакционноспособный бензилирующий агент - 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилхлорид (23) - не

нашел широкого применения [2] ввиду отсутствия эффективных методов его получения. Известные методы характеризуются низким выходом целевого продукта; необходимостью применения щелочей при его выделении и связанной с этим потребностью в утилизации солей; высокой коррозионностью процессов [42, 43]. Для решения этой проблемы в последнее время проводятся исследования по разработке новых, в том числе твердофазных, методов галоидирования пространственно затрудненных фенолов [44]. Кроме того, некоторые авторы указывают на экспериментальные трудности в работе с бензилхлоридом (23), связанные с его неустойчивостью - склонностью к дегидрохлорированию в процессе получения и хранения [25].

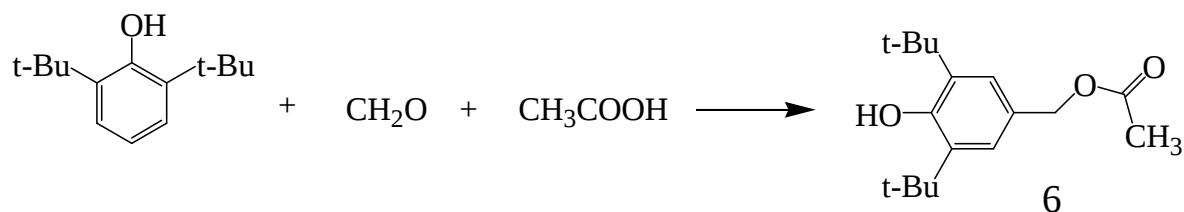
Значительно более стабильные и в то же время достаточно активные бензилирующие агенты - дитиоуретаны (5) [25] - также не нашли промышленного применения. По-видимому, это связано со сложностью утилизации выделяющихся в процессе бензилирования нестойких дитиокарбаминовых кислот. Кроме того, при получении дитиоуретанов (5) используется токсичный и пожароопасный сероуглерод.



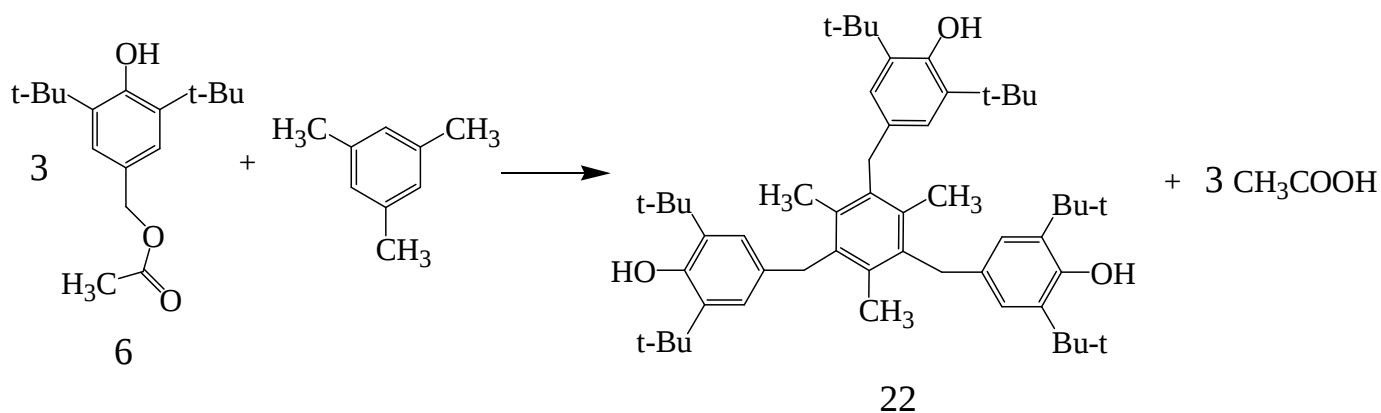
Что касается 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата (6), то до начала наших исследований в 90-х годах литературные сведения об использовании этого бензилирующего реагента в синтезе фенольных стабилизаторов были весьма ограничены. Так, при взаимодействии бензилацетата (6) с триалкилфосфитами были получены соответствующие диалкилфосфонаты (15), содержащие стерически затрудненный фенольный фрагмент [21, 22]. Бензилацетат (6) в этих синтезах образовывался промежуточно в процессе окисления 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (21) до 2,6-ди-*трет*-бутилметилехинона (7) и присоединения к нему уксусной кислоты:



Так же без выделения использован бензилацетат (**6**) в синтезе трисфенольного стабилизатора 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)мезитилена (**22**) [32, 33]. В данном случае бензильное производное (**6**) было получено при взаимодействии 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с параформом и уксусной кислотой по схеме:



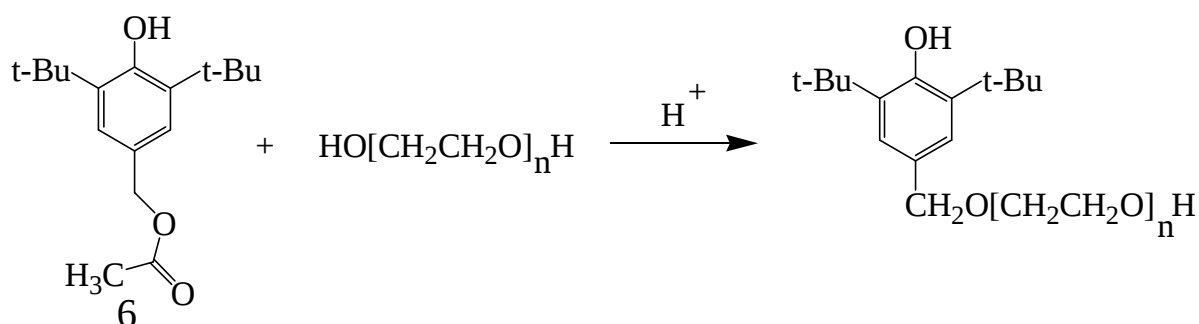
Полученную реакционную смесь без выделения из нее целевого продукта добавляли к мезитилену, растворенному в хлористом метилене, после чего при 15°C добавляли концентрированную серную кислоту (2,2 моля на 1 моль мезитилена). Реакционную смесь перемешивали 2 часа при 15°C и 5 часов при 40°C, затем кислотный слой отделяли, а органическую фазу промывали раствором аммиака, затем водой.



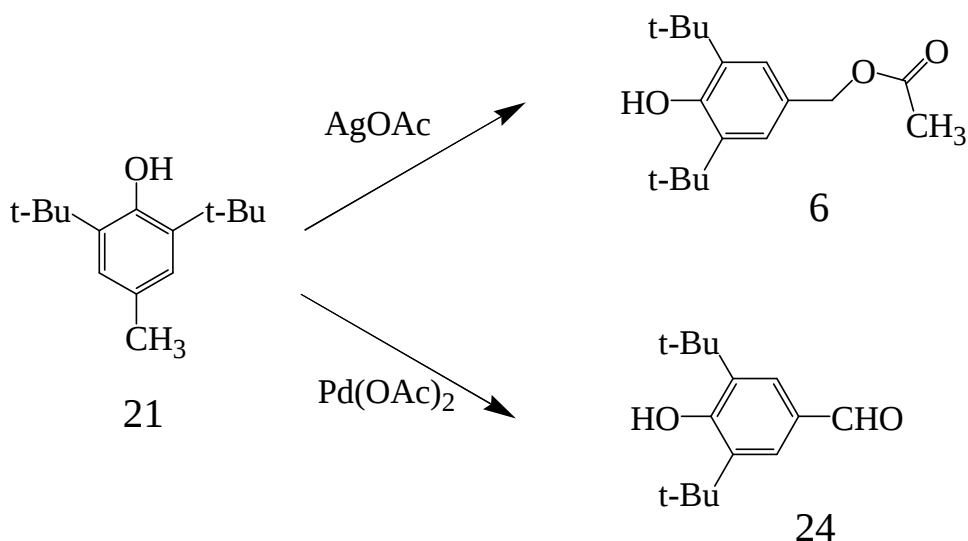
Основными недостатками этого метода является малый выход целевого продукта (52% в расчете на 2,6-ди-*трет*-бутилфенол) и образо-

вание большого количества отходов, содержащих серную, уксусную кислоты и исходный фенол.

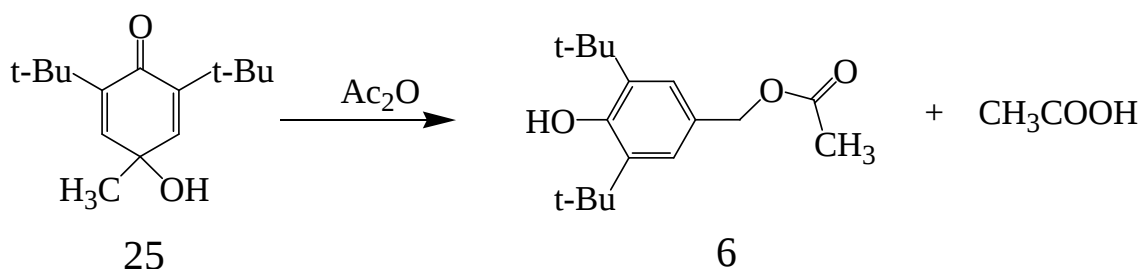
Одним из очень немногих примеров использования 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетата (**6**), где бы он не получался в ходе предварительной реакции, а применялся в качестве исходного реагента, является разработанный Бочковым А.Ф. и Строгановой Н.С. процесс модификации бензилацетатом (**6**) полиэтиленгликоля с целью придания ему антиокислительных свойств [45].



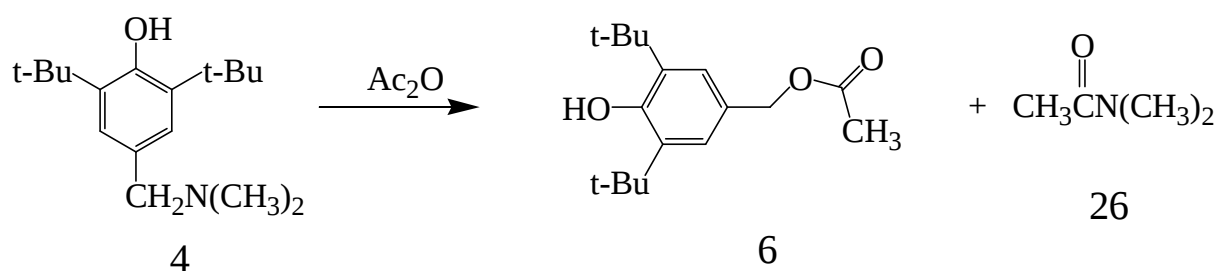
Причиной такой малочисленности примеров использования бензилацетата (**6**) в качестве бензилирующего агента в синтезе фенольных антиоксидантов являлось, по-видимому, отсутствие удобных и технологичных методов его получения. В работах [46, 47] бензилацетат (**6**) получали при окислении 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (**21**) ацетатом серебра и электрохимическим методом. Применение ацетата палладия в этой реакции приводит к образованию 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензальдегида (**24**) [46].



Образование 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата зафиксировано в реакции хинола (25) с уксусным ангидридом [48].



Бензилацетат (6) был получен также в реакции ацетилирования N,N-диметил-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзиламина (4) уксусным ангидридом. Однако предложенный авторами работ [49, 50] метод синтеза мало пригоден для промышленного использования, поскольку в реакции применяется большой избыток растворителя {70 молей на 1 моль соединения (4)}, а способ выделения бензилацетата (6) сложен и приводит к потере образующегося в ходе реакции диметилацетамида.



Тем не менее этот метод представлял несомненный интерес, поскольку базировался на использовании промышленно доступного основания Манниха (4), являющегося полупродуктом в синтезе 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионола), производство которого налажено на Стерлитамакском нефтехимическом заводе. Поэтому собственные исследования по применению 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата (6) для получения фенольных стабилизаторов мы начали с модификации метода его получения из основания Манниха (4).

Было установлено, что соединение (6) достаточно быстро разлагается - приобретает интенсивное красное окрашивание при испарении растворителей из его растворов и с поверхности осадка во время

перекристаллизации. При этом использование неочищенного бензилацетата (6) для дальнейших превращений приводит к уменьшению выхода целевых продуктов и в ряде случаев создает трудности в их очистке. В то же время бесцветность («неокрашиваемость») является одним из основных требований к стабилизаторам ряда полимерных материалов, таких как полиолефины, поливинилхлорид, светлые сорта каучуков и другие.

Учитывая такую лабильность бензилацетата (6) и проблематичность его очистки, мы предприняли попытки его получения, как можно, в более мягких условиях. В ходе проведенных исследований было обнаружено, что бензилацетат (6), не требующий дополнительной очистки перед его использованием в дальнейших реакциях, можно получить в результате взаимодействия основания Манниха (4) с уксусным ангидридом в отсутствие растворителей. При смешении эквимольных количеств соединения (4) и уксусного ангидрида при комнатной температуре в течение 20 - 25 минут происходит образование бензилацетата (6) с практически количественным выходом. Диметилацетамид отделяется от осадка бензилацетата (6) в процессе его промывания на фильтре двукратным количеством воды (от веса взятого основания Манниха (4)) и далее выделяется после отгонки воды.

По этой схеме выпущена опытно-промышленная партия бензилацетата (6) на установке производства ацетилцеллюлозы Рошальского химического комбината. При этом был использован реактор со шнековым перемешивающим устройством, позволяющим проводить процесс в отсутствие растворителей и эффективно осуществлять отмывку бензилацетата (6) от диметилацетамида [51]. Описанный метод получения бензилацетата (6) защищен патентом Российской Федерации [52].

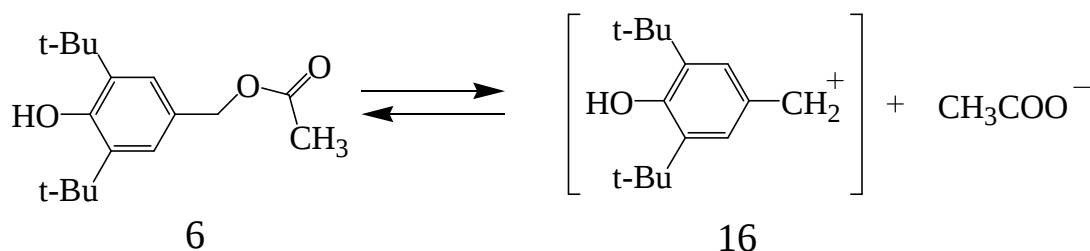
Разработка технологичного метода получения бензилацетата (6) создала необходимые предпосылки для его использования в синтезе широкого круга пространственно затрудненных фенольных соединений - стабилизаторов полимерных материалов.

2. ПРЕВРАЩЕНИЯ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИ-БЕНЗИЛАЦЕТАТА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Для лучшего понимания оптимальных условий проведения синтезов на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата (**6**), направленных на получение пространственно затрудненных фенольных соединений - стабилизаторов полимерных материалов, рассмотрим превращения этого соединения в различных средах. Такие превращения часто являются побочными реакциями, конкурирующими с основными процессами, и в то же время как показано ниже, в ряде случаев они могут быть использованы в синтезе целевых продуктов.

2.1. АЛКИЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛАЦЕТАТА

Для 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата (**6**), являющегося сложным эфиром уксусной кислоты и замещенного бензилового спирта, характерны реакции, включающие стадию алкильного расщепления [6, с.114] и протекающие с промежуточным образованием 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильного карбкатиона (**16**).



Как показано в главе 1, подобные превращения бензильных производных легко протекают при кислотном катализе, уменьшающем нуклеофильность уходящей группы. В конечном итоге они приводят к образованию продуктов взаимодействия бензильного карбкатиона (**16**) и (или) возникающего в результате его депротонирования метиленхинона (**7**) [3] с каким-либо нуклеофильным реагентом, а также к получению продуктов димеризации и диспропорционирования метиленхинона (**7**) – соединений (**8**) и (**9**).

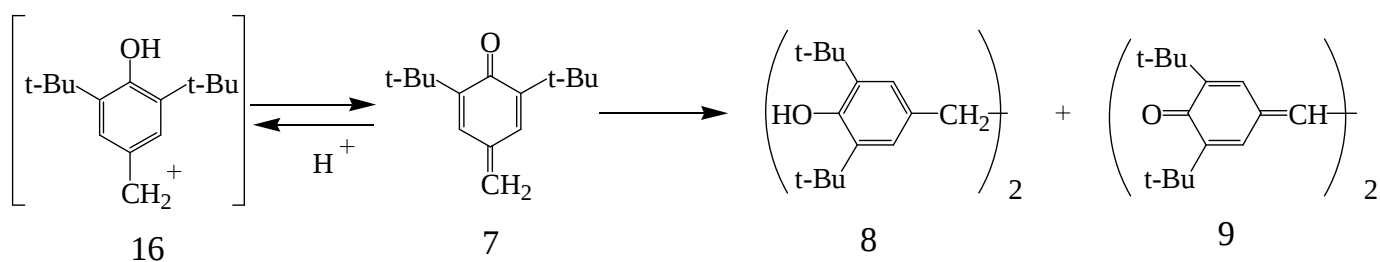
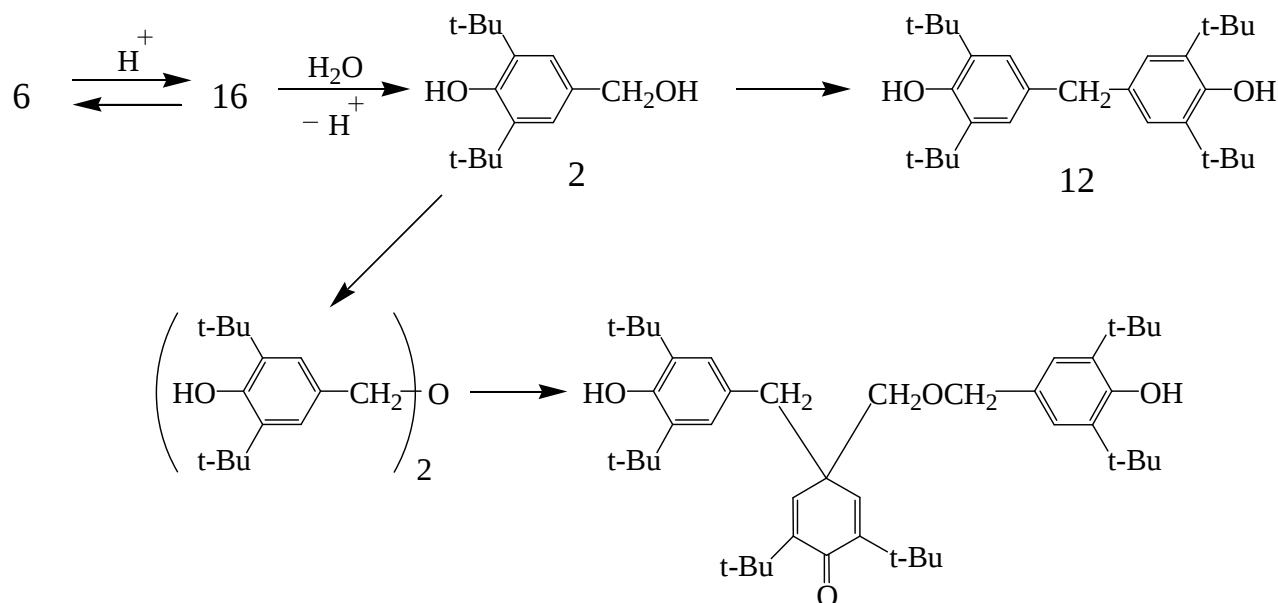


Схема 3

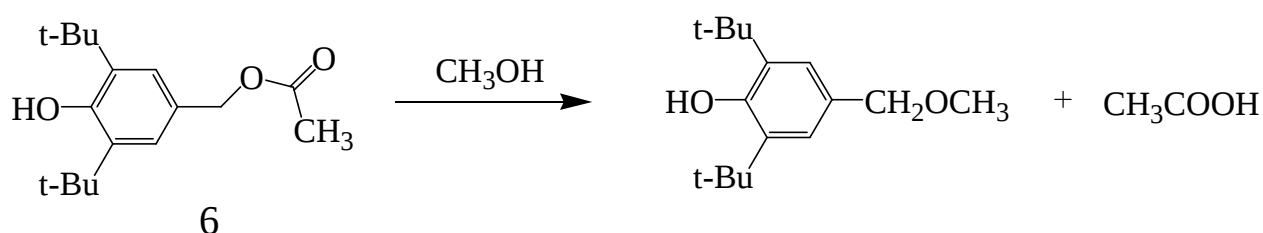
При кипячении водно-ацетоновых растворов бензилацетата (6) в присутствии хлорной кислоты образуется бензиловый спирт (2) и продукты его дальнейших превращений [50]:



Образование бензинового спирта (2) также зафиксировано методами тонкослойной хроматографии и ЯМР 1H спектроскопии при длительном выдерживании либо при кипячении растворов бензилацетата (6) в обводненном ацетоне в присутствии соляной или фосфорной кислот. Сигналы бензинового спирта (2) в спектре ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1,46 с (18H, CH_3); 4,61 с (2H, CH_2); 4,84 с (1H, OH); 5,23 с (1H, OH); 7,20 с (2H, ArH). При кипячении бензилацетата (6) в водной уксусной кислоте в реакционной смеси кроме бензинового спирта (2) обнаружен бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-метан (12). Сигналы дифенилметана (12) в спектре ЯМР 1H [$(CD_3)_2CO$, δ , м.д.]: 1,41 с (36H, CH_3); 3,81 с (2H, CH_2); 5,86 с (2H, OH); 7,07 с (4H, ArH).

В безводной уксусной кислоте бензилацетат (6) выдерживает двухчасовое кипячение без изменений. Этот факт, а также отсутствие в продуктах приведенных выше превращений соединений (8) и (9) может указывать на то, что в кислой среде, вследствие смещения равновесия метиленхинон (7) - бензильный карбкатион (16) в сторону последнего (см. схему 3), замедляется бимолекулярная реакция димеризации и диспропорционирования метиленхинона (7).

В метанольном растворе в отсутствие кислотных и щелочных катализаторов уже при комнатной температуре происходит обмен ацетоксильного фрагмента бензилацетата (6) на метоксильный [50, 53].



Исследование превращения бензилацетата (6) в растворах дейтерометанола и дейтероэтанола методом спектроскопии ЯМР ¹H описано в работе [54]. Как видно из рис. 1, спектры растворов соединения (6) в дейтерометаноле, записанные сразу после приготовления, содержат две группы сигналов (подспектры А и Б).

С уменьшением концентрации бензилацетата (6) и увеличением температуры возрастает интенсивность сигналов протонов подспектра Б и падает интенсивность подспектра А. Эти изменения являются обратимыми. Так, например, при охлаждении предварительно нагретого раствора соединения (6) интенсивность сигналов подспектров Б и А меняется в обратном направлении. Аналогичная картина наблюдается для спектров бензилацетата (6) в этаноле-d₆. Концентрационное и температурное изменение спектров соединения (6) в дейтероспиртах можно объяснить следующим равновесием:

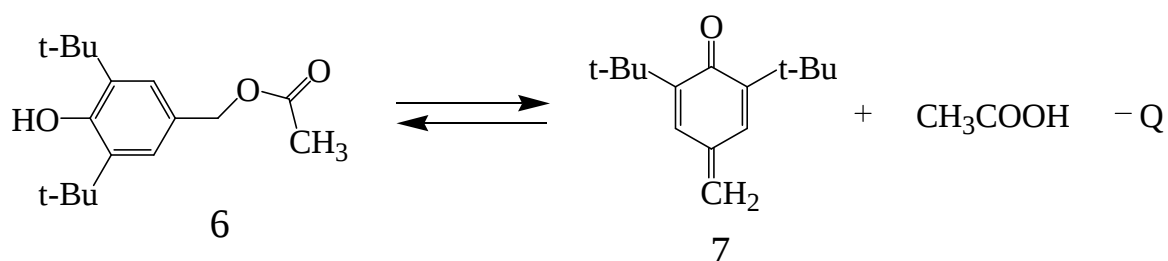


Схема 4

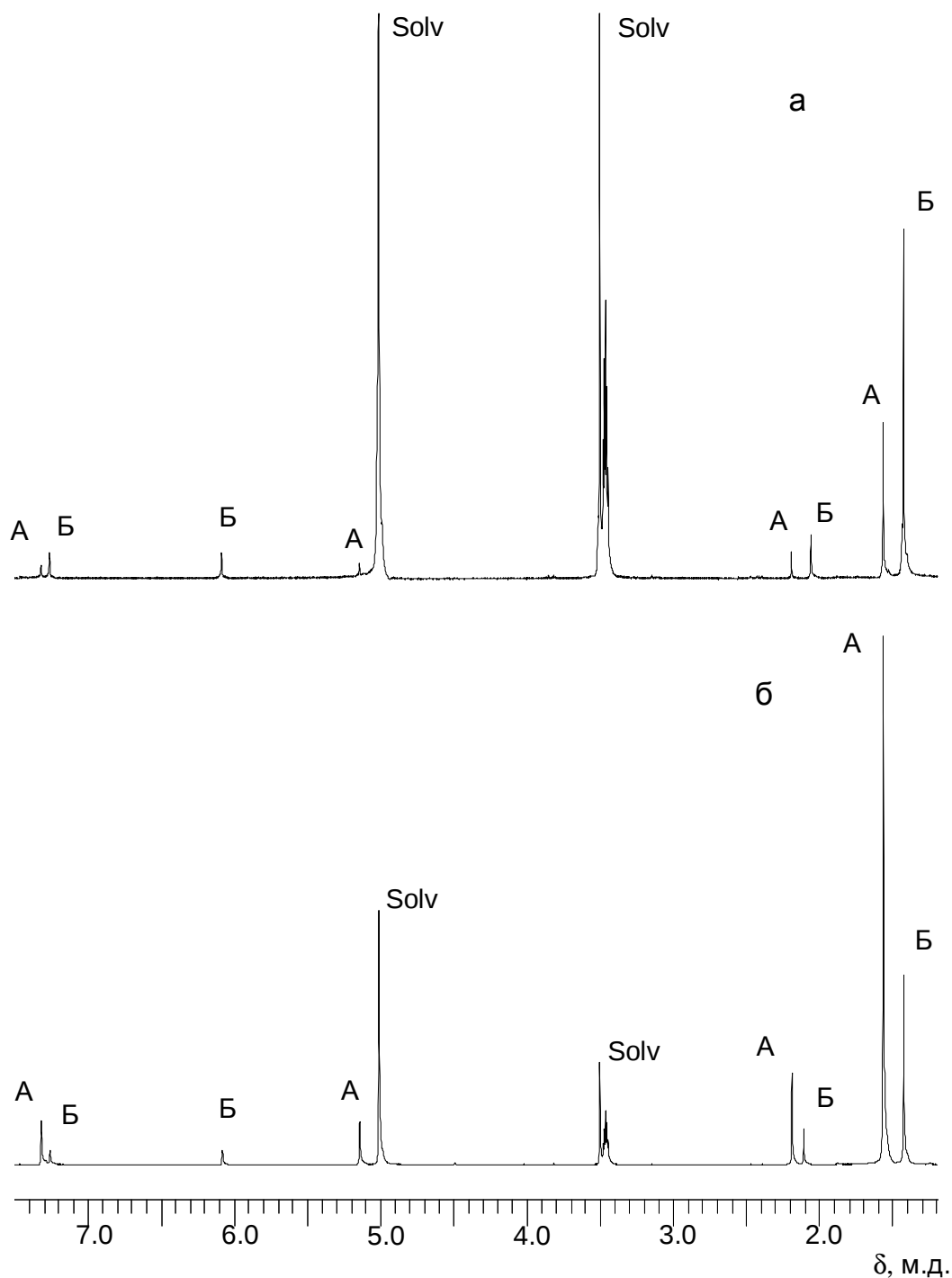


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H растворов бензилацетата (**6**) в метаноле- d_4
 а - $c_{(6)} 3,50 \cdot 10^{-3}$, б - $c_{(6)} 4,72 \cdot 10^{-2}$ моль/л

В этом случае подспектр А содержит сигналы *трет*-бутильных (1,57 м.д.), ацетильных (2,19 м.д), метиленовых (5,14 м.д.) и арильных (7,33 м.д.) протонов молекул бензилацетата (**6**), а подспектр Б - сигналы *трет*-бутильных (1,43 м.д.), винильных (6,08 м.д.), цикло-

гексадиенильных (7,25 м.д.) протонов метиленхинона (7) и протонов метильной группы уксусной кислоты (2,09 м.д.). Отсутствие сигнала протона гидроксильной группы бензилацетата (6) объясняется быстрым протонным обменом с молекулами растворителя и уксусной кислоты.

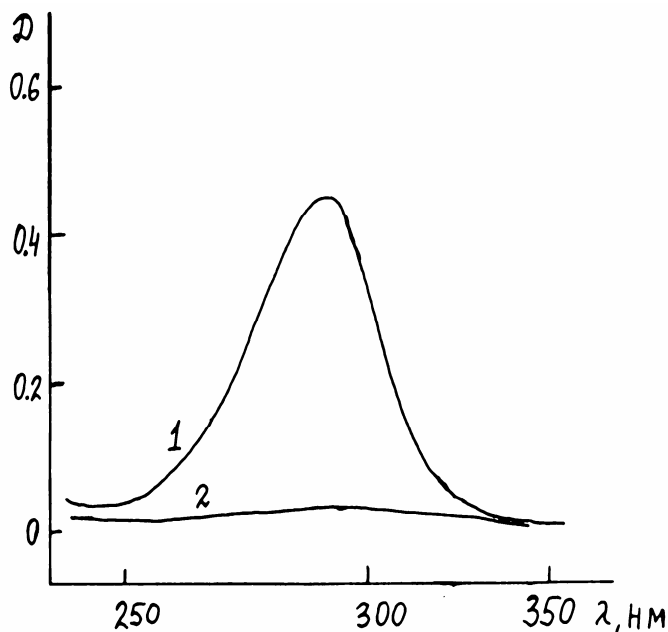


Рис. 2. Фрагмент УФ спектра растворов бензилацетата (6)
1 - в метаноле, 2 - в четыреххлористом углероде ($c_{(6)} 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

В работе [55] приведен наиболее длинноволновый максимум поглощения в УФ спектре раствора метиленхинона (7) в гексане ($\lambda_{\max} = 286$ нм). Такой же максимум поглощения присутствует и в УФ спектре раствора бензилацетата (6) в метаноле (рис. 2).

Эндотермичность прямого процесса, приведенного на схеме 4, не удивительна, поскольку в ходе этого превращения теряется ароматичность шестичленного цикла, а тепловыделение за счет образования новых связей лишь компенсирует энергетические затраты на разрыв старых.

В табл. 2 приведены термодинамические параметры приведенного на схеме 4 равновесия в спиртовых растворах бензилацетата (6), рассчитанные из температурных зависимостей содержания соединений (6) и (7) по уравнениям

$$K_p = [C_7][C_{\text{CH}_3\text{COOH}}] / [C_6],$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p,$$

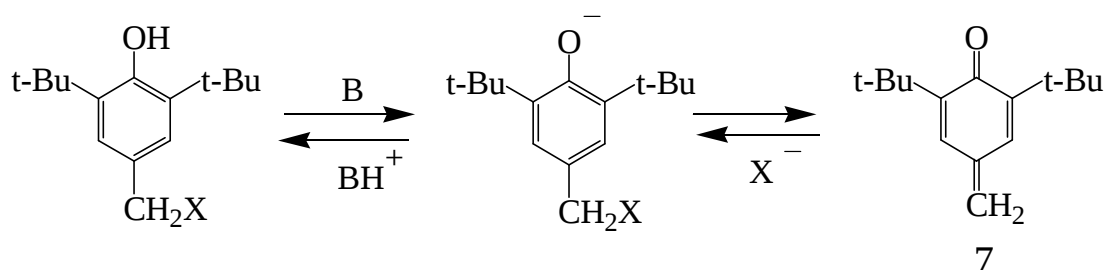
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Таблица 2

Термодинамические параметры равновесия, приведенного на схеме 4

Растворитель	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/град моль	Кр
Метанол- d_4	$22,2 \pm 1.3$	$34,9 \pm 4.3$	$6,6 \cdot 10^{-3}$
Этанол- d_6	$28,8 \pm 1.9$	$72,1 \pm 6.2$	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Как было указано в главе 1, метиленхинон (7) может образовываться из бензильных производных под действием оснований.



Однако образование метиленхинона (7) в спиртовых растворах бензилацетата (6) нельзя объяснить основными свойствами этих растворителей. Методом спектроскопии ЯМР 1H метиленхинон (7) не фиксируется в растворах бензилацетата (6) в дейтероацетоне и дейтеродиметилсульфоксиде. Последний обладает значительно более выраженными по сравнению со спиртами основными свойствами и сравнимой с ними координирующей способностью в качестве электронодонора. Показатели констант основности (pK_b) и донорные числа (D_N) метанола и диметилсульфоксида равны соответственно 16 и 30,0 для метанола и 14 и 29,8 для диметилсульфоксида [56].

В связи с этим появление метиленхинона (7) в спиртовых растворах бензилацетата (6) происходит, по всей вероятности, в процессе депротонизации бензильного катиона (16), который, в свою очередь, возникает в виде ионной пары (27) в результате мономолекулярного алкильного расщепления (сольволиза) бензилацетата (6) в спиртовой среде.

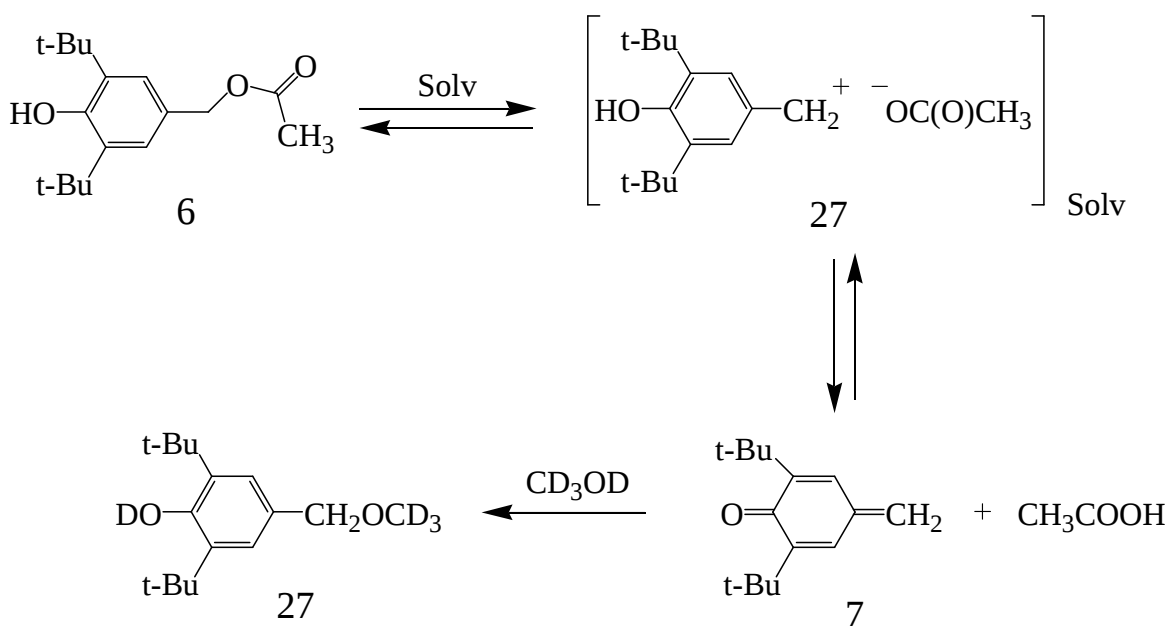


Схема 5

Через 10-15 минут после приготовления раствора бензилацетата в дейтерометаноле в его спектре ЯМР¹H начинает возрастать интенсивность сигнала метильных протонов уксусной кислоты и появляются сигналы дейтерометилового эфира 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилового спирта (27): 7,28 м.д. (Ar - H) и 4,49 м.д. (CH₂ - O); химические сдвиги протонов *трет*-бутильных групп соединений (6) и (27) совпадают. На рис. 3 приведены кинетические кривые изменения концентрации бензилацетата (6), метиленхинона (7) и соединения (27) в процессе метанолиза бензилацетата (6). Через сутки содержание бензилового эфира (27) в реакционной смеси составляло 95%.

Согласно схеме 5, сольволиз бензилацетата (6) с быстрой обратимой стадией является реакцией псевдопервого порядка. Вместе с тем на кинетику этого процесса оказывает влияние положение равновесия бензилацетат (6) - метиленхинон (7), зависящее от начальной концентрации бензилацетата (6) (см. рис. 1). Вследствие разного числа молекул в правой и левой частях схемы 5 оно изменяется по мере уменьшения концентрации соединения (6) в ходе реакции. Благодаря этому влиянию, зависимость отрицательного логарифма текущей концентрации бензилацетата (6) от времени описывается уравнением прямой только при степени превращения, не превышающей 40 - 50%.

При этом тангенсы углов наклона этих прямых при разных начальных концентрациях бензилацетата (6) различны (табл. 3).

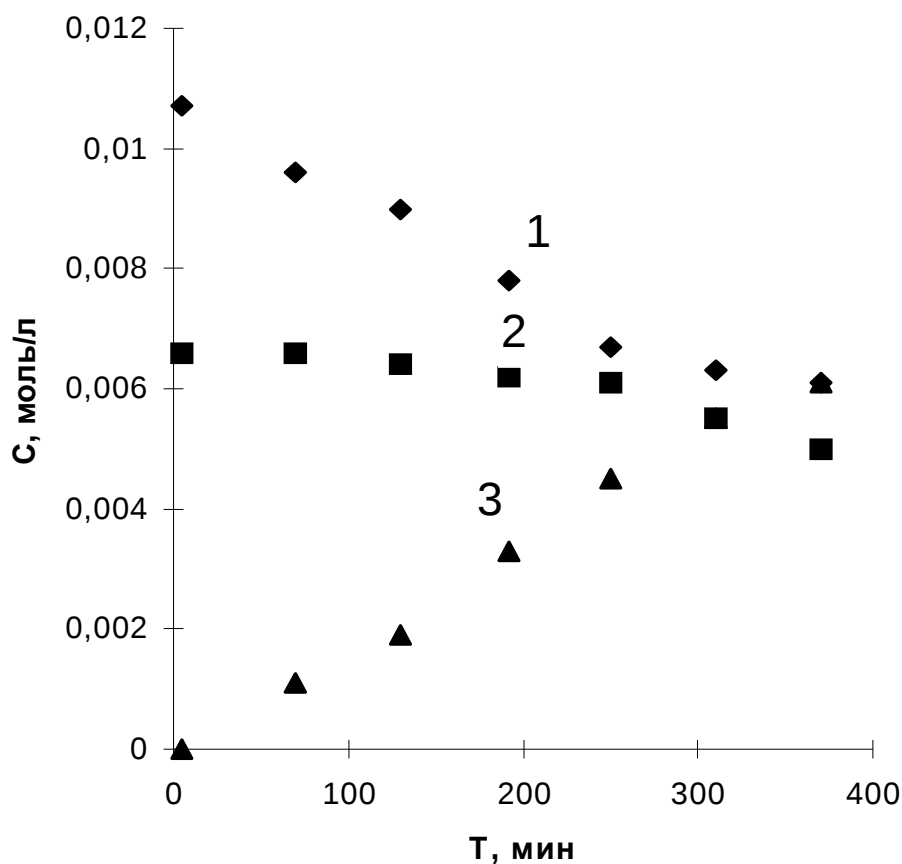


Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентраций бензилацетата (6) - (1); метилехинона (7)-(2) и эфира (27)-(3) в процессе метанолиза бензилацетата (6). Начальная $c_{(6)} = 0,0173$ моль/л

В табл. 3 приведено количество эфира (27), образовавшегося за определенное время, и эффективные константы скорости первого порядка сольволиза бензилацетата (6) в растворах с различным соотношением бензилацетат (6) : метилехинон (7), зависящим от концентрации исходного реагента и состава растворителя. Константы скорости определены из полулогарифмических анаморфоз начальных участков кинетических зависимостей изменения концентрации бензилацетата (7). Из приведенных данных видно, что скорость сольволиза возрастает с увеличением содержания метилехинона (7) в растворе, что согласуется со схемой 5.

Таблица 3

Параметры сольволиза бензилацетата (6) в метаноле- d_4

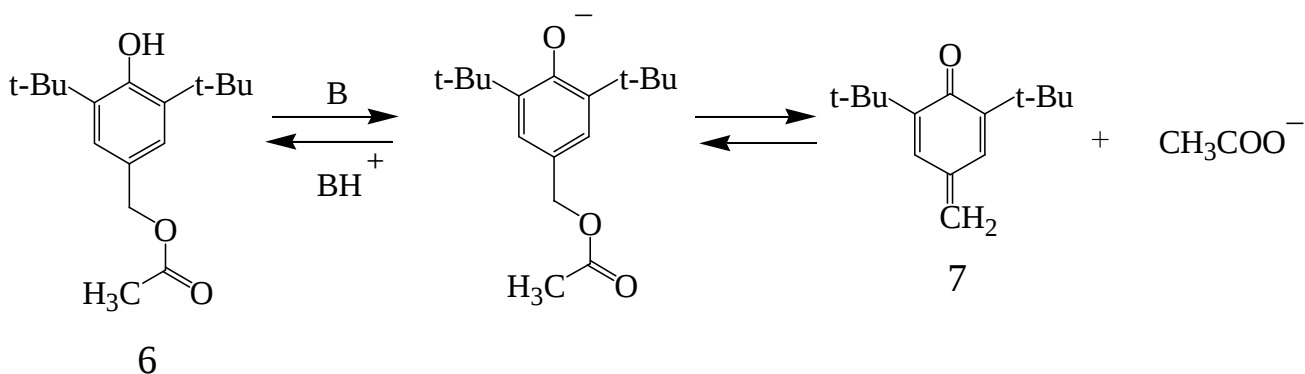
$C_{(6)}$, моль/л	C_{D_2O} , моль/л	$C_{(7)}/C_{(6)}$	Выход эфира* (27), %	$k_{эф}^{20}$, c^{-1}
0.0730	-	0,22	12	$1,6 \cdot 10^{-5}$
0.0173	-	0,62	26	$3,1 \cdot 10^{-5}$
0.0180	0,5	0,75	33	$4,1 \cdot 10^{-5}$

* Продолжительность процесса 4 ч.

Таким образом, алкильное расщепление бензилацетата (6) происходит в присутствии кислот и в спиртах. В последнем случае такое расщепление приводит к образованию алкоксибензильных производных. В кислой среде в отсутствие каких-либо нуклеофильных агентов (вода, спирты и др.) бензилацетат (6) относительно устойчив, что, вероятно, обусловлено смещением равновесия метиленхинон (7) - бензильный карбкатион (16) в сторону последнего.

2.2. ПРЕВРАЩЕНИЯ 3,5-ДИ-*т*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИ-БЕНЗИЛАЦЕТАТА, ПРОТЕКАЮЩИЕ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ДЕПРОТОНИРОВАНИЯ

Как отмечено в главе 1, при действии оснований на производные пространственно затрудненных фенолов, содержащие функциональную группу у α -углеродного атома *пара*-заместителя, в качестве промежуточного соединения возникает метиленхинон (7) [1]. Молекула бензилацетата (6) имеет у бензильного атома углерода достаточно хорошую уходящую ацетатную группу, что обуславливает высокую чувствительность этого соединения по отношению к основаниям.



В отсутствие реакционноспособных нуклеофилов метиленхинон (7), как уже говорилось, легко димеризуется и диспропорционирует с образованием соединений (8) и (9). В то же время эти превращения не являются исчерпывающими [57]. Метод жидкостной хроматографии показывает, что реакционная смесь, возникающая в щелочных растворах бензилацетата (6), является более многокомпонентной. Такие растворы приобретают при стоянии интенсивный сиреневый цвет.

В работе [3] проведено изучение продуктов превращения бензилацетата (6), возникающих при добавлении в его раствор водной щелочи, методами хроматомасс- (метод ионизации - термическое распыление) и электронной спектроскопии.

Как видно из рис. 4, в реакционной смеси, кроме ожидаемых 1,2-ди(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксифенил)этана (8) и 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилстильбен-4,4'-хинона (9), обнаружены бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)метан (12), гидрогальвиноксил (28), 1,2-ди-(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксифенил)этилен (29), α -ацетокси-2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинон (30), а также продукт с массой 494, являющийся, по-видимому, продуктом формального присоединения уксусной кислоты, отщепляющейся при разложении бензилацетата (6), к стильбенхинону (9) - соединение (31). Отнесение сигнала с $m/z=494$ к структуре (31) согласуется с тем, что для соединений со сложноэфирными группами характерна ионизация по типу $[M + NH_4]^+$ [58].

Образование гидрогальвиноксила (28) может объяснить сиреневое окрашивание растворов бензилацетата (6) при добавлении в них щелочи, поскольку соединение (28) легко образует феноляты сиреневого цвета ($\lambda_{\text{макс.}}$ 580 нм, ϵ 80000).

Растворы исходного бензилацетата (6) прозрачны в видимой области и могут иметь лишь слабое поглощение примесного стильбенхинона (9) (рис. 5). При добавлении щелочи интенсивность поглощения стильбенхинона (9) быстро увеличивается. Через некоторое время раствор приобретает интенсивный сиреневый цвет, а в его электронном спектре появляется длинноволновый максимум поглощения при 580 нм (рис. 6). При выдерживании щелочного раствора бензилацетата (6) в течение суток на месте поглощения стильбенхинона (9)

появляется более длинноволновая полоса с $\lambda_{\text{макс.}}$ 460нм. Такая же полоса поглощения наблюдается в электронном спектре стильбена (29), полученном по методике, описанной в работе [59].

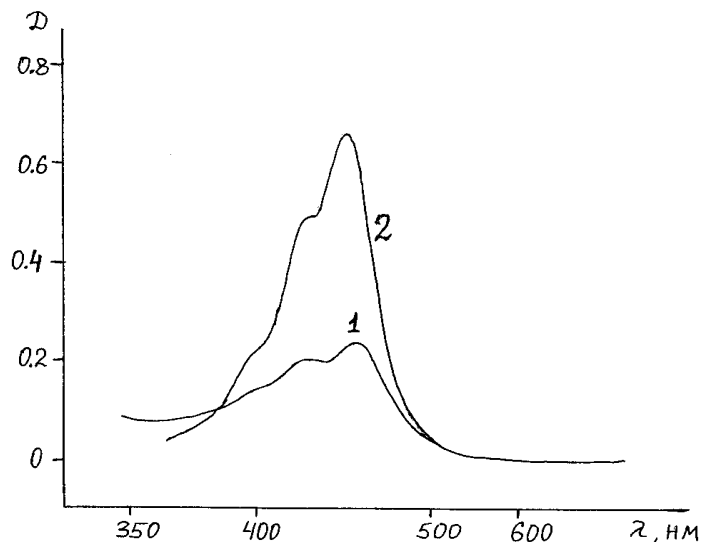


Рис. 5. Электронный спектр поглощения в видимой области ацетонического раствора бензилацетата (6) [$c_{(6)} = 0,17$ моль/л] - 1; стильбенхинона (9) - 2

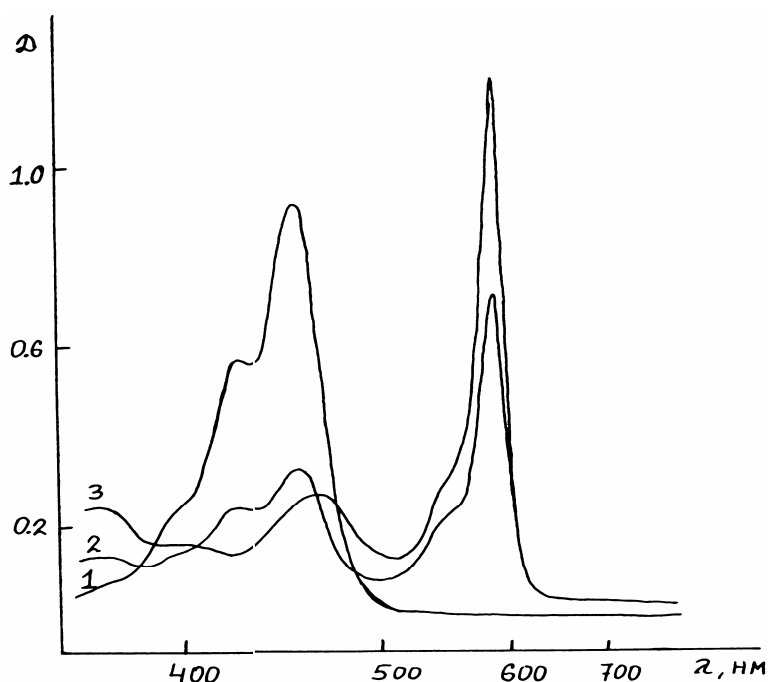
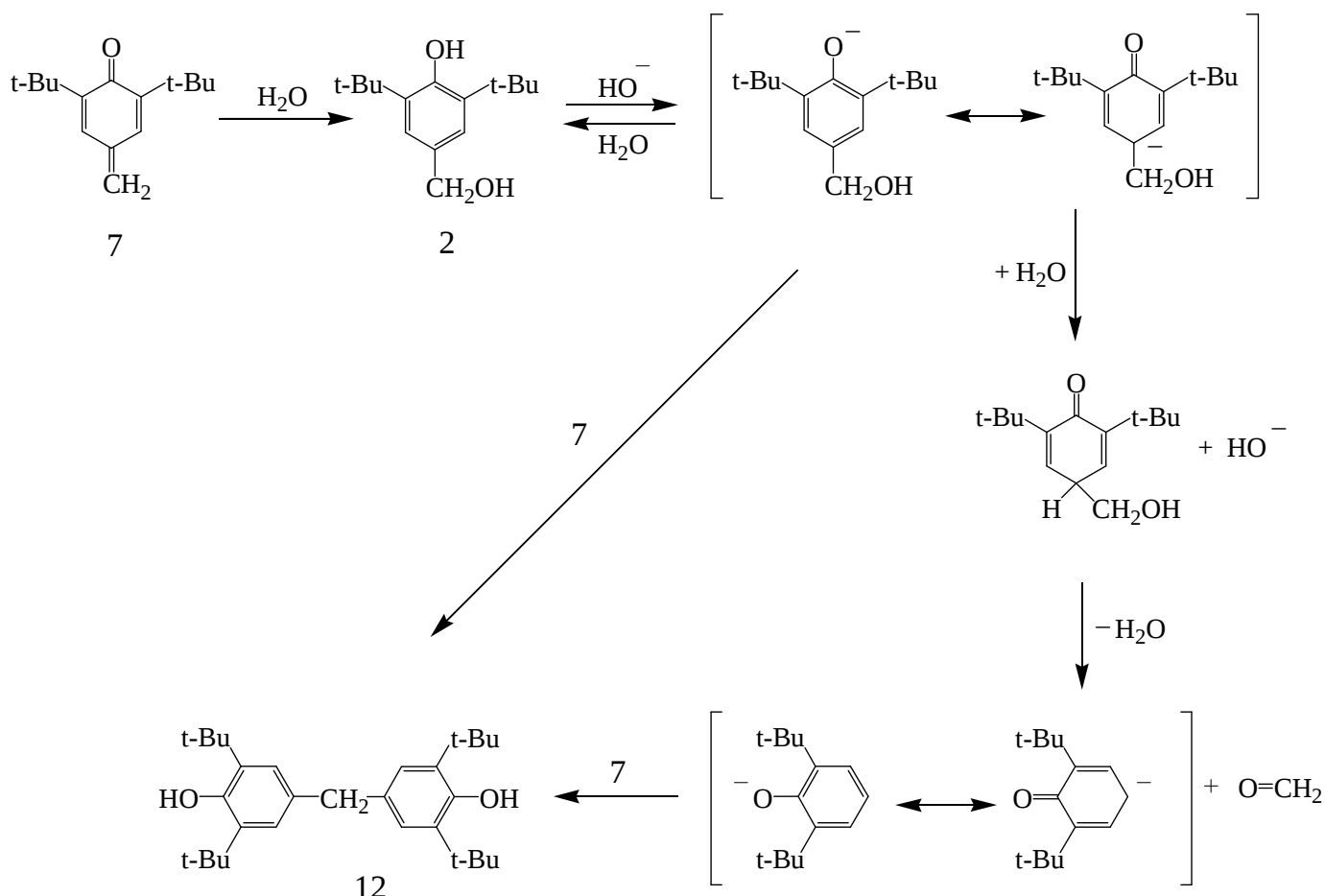


Рис. 6. Электронные спектры поглощения ацетоновых растворов:
1 - стильбенхинона (9);
2 - бензилацетата (6) в присутствии КОН, через 0,5 ч после приготовления; $c_{(6)} = 1,3 \times 10^{-3}$ моль/л;
3 - раствора 2 через сутки после приготовления

Появление гидрогальвиноксила (28) в реакционной смеси происходит вследствие процесса дегидрирования соединения (12) стильбенхиноном (9), что было подтверждено отдельным экспериментом. Образование самого дифенилметана (12) может происходить в результате превращений 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильового спирта (2) [60-62], который, в свою очередь, является продуктом присоединения воды к метиленхинону (7).



Подтверждением предложенной схемы может служить обнаружение в реакционной смеси методом тонкослойной хроматографии 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Следует отметить, что это соединение не ионизируется в используемых условиях масс-спектрометрического эксперимента и, следовательно, не фиксируется в нем.

Наличие в реакционной смеси продуктов (28), (29) и (30), а также исчезновение в электронном спектре полосы поглощения стильбенхинона (9) при стоянии щелочного раствора бензилацетата (6) (рис. 6), свидетельствует об интенсивности процессов дегидрирования,

протекающих в щелочной среде под действием стильбенхинона (9) уже при комнатной температуре. Таким образом, превращения 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата (6) в щелочной среде не ограничиваются образованием лишь 1,2-ди(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксифенил)этана (8) и 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилстильбен-4,4'-хинона (9) из неустойчивого 2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинона (7). Этот процесс сопровождается реакциями дегидрирования фенольных соединений под действием стильбенхинона (9) с возникновением метиленхиноновых продуктов.

Депротонизация бензилацетата (6), приводящая к образованию метиленхинона (7) и продуктов его димеризации и диспропорционирования, легко протекает и под действием органических оснований. Так, при добавлении триэтиламина в раствор бензилацетата (6) в четыреххлористом углероде или в дейтерохлороформе в его ЯМР ^1H спектре через некоторое время фиксируется образование метиленхинона (7) - (δ , м.д.): 1,23 с (CMe_3), 5,71 с (CH_2), 6,90 с (CH) (рис. 7), а в электронном спектре наблюдается увеличение поглощения стильбенхинона (9).

Особый интерес вызывает то обстоятельство, что депротонизация бензилацетата (6) протекает в его растворах в диполярных апротонных растворителях. В литературе имеются данные о том, что диполярные апротонные растворители образуют с пространственно - затрудненными фенолами достаточно прочные водородные связи [63]. Это обстоятельство способствует увеличению степени кислотной диссоциации фенолов в таких растворителях. Известно, например, что кислотность фенола в двух изодиэлектрических растворителях: ДМФА и ацетонитриле, диэлектрическая проницаемость и донорные числа которых равны соответственно 36,7 и 26,6 (ДМФА) и 36,0 и 14,1 (CH_3CN), различается более чем на 10 порядков, поскольку первый значительно электронодонорнее второго.

Действительно, при выдерживании раствора бензилацетата (6) в диметилформамиде в его электронном спектре наблюдается увеличение концентрации стильбенхинона (9). За сутки концентрация стильбенхинона (9) в 0,45 молярном растворе бензилацетата (6) возросла более чем в 30 раз. Аналогичный процесс протекает в растворе соединения (6) в диметилсульфоксиде. Таким образом, диполярные ап-

ротонные растворители могут выступать в качестве оснований по отношению к бензилацетату (6) и инициировать образование из него метиленхинона (7) и продуктов его дальнейших превращений.

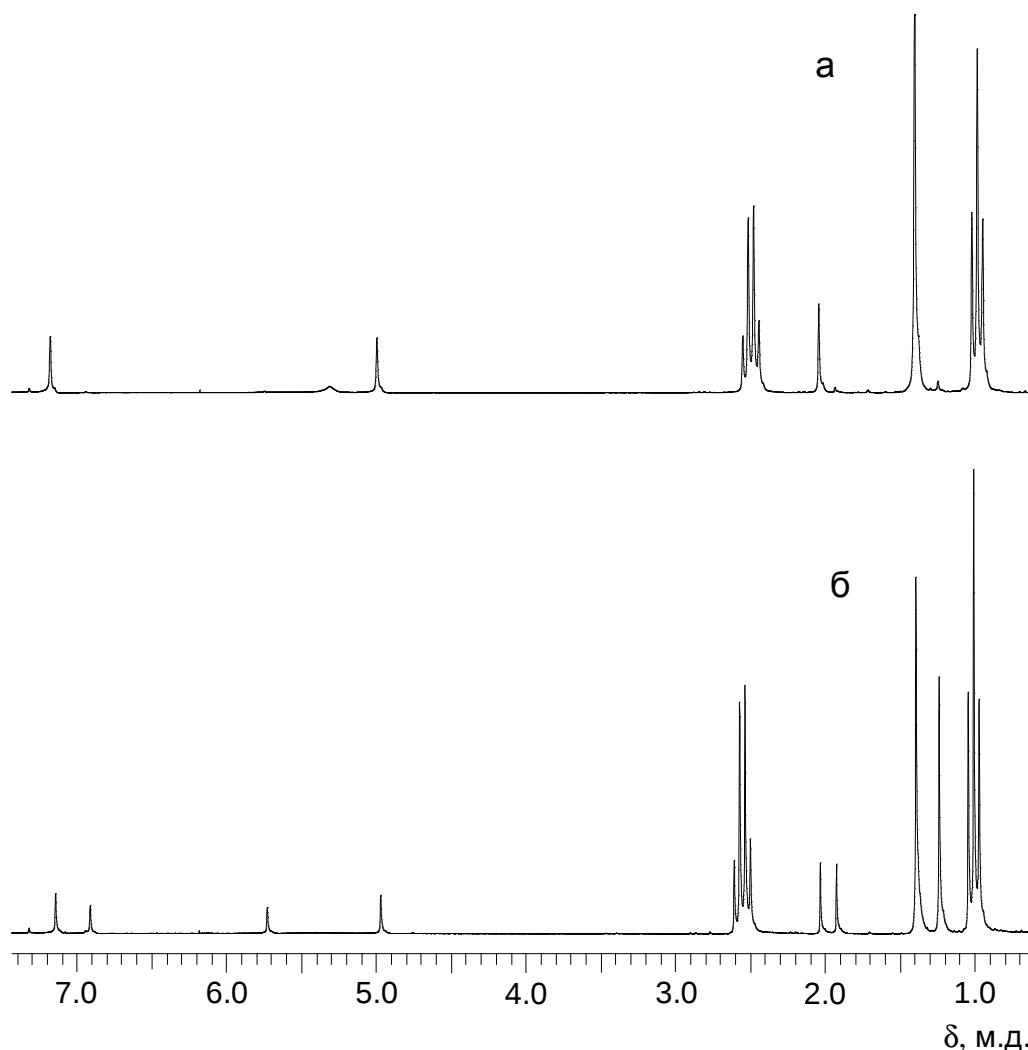


Рис. 7. ЯМР¹H спектры раствора ацетата (6) в CDCl₃ в присутствии триэтиламина ($c_{(6)} = 0,3$; $c_{\text{NEt}_3} = 0,8$ моль/л)
а - сразу после приготовления, б - через 3 ч

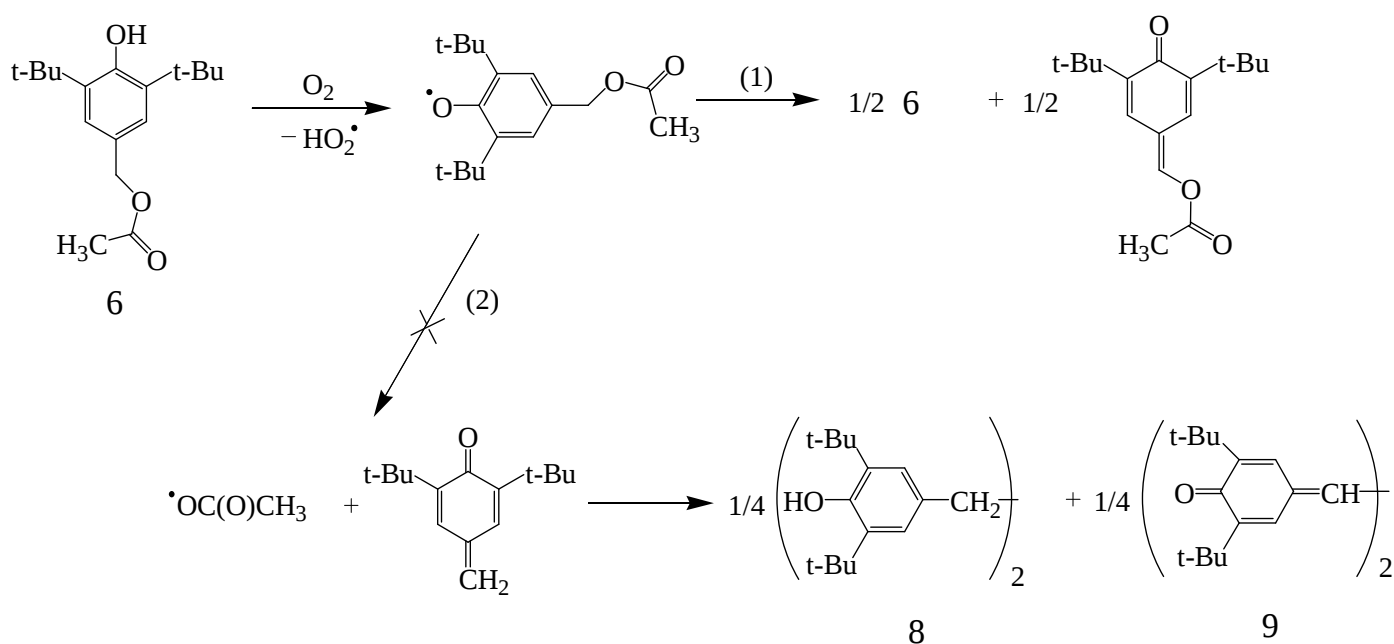
Следует еще раз уточнить, что отличие превращений бензилацетата (6) в спиртах (раздел 2.1) и в диполярных апротонных растворителях заключается в том, что в первом случае равновесие бензилацетат (6) - метиленхинон (7) устанавливается быстро, что фиксируется в спектрах ЯМР ¹H. Во втором случае процесс образования метиленхинона (7) значительно более медленный. Соединение (7) не фиксируется в спектрах ЯМР ¹H свежеприготовленных растворов бензилацетата (6) в диполярных апротонных растворителях (ДМСО - d₆), а в элек-

тронных спектрах этих растворов наблюдается относительно медленное увеличение интенсивности полосы поглощения стильбенхинона (9) - продукта превращения метиленхинона (7). Это свидетельствует о том, что образование метиленхинона (7) из бензилацетата (6) в спиртах и диполярных апротонных растворителях происходит различными путями.

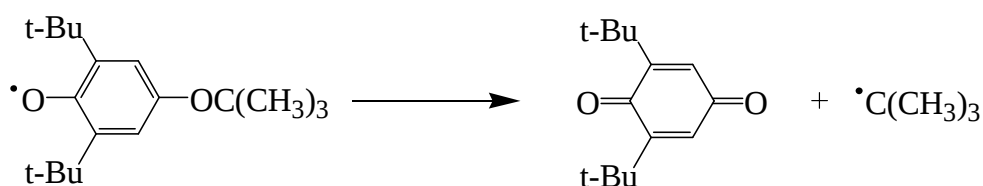
Увеличение концентрации стильбенхинона (9) во времени наблюдается и в ацетоновых растворах бензилацетата (6). За сутки содержание соединения (9) в 0,45 молярном растворе бензилацетата (6) по данным электронной спектроскопии увеличилось в десять раз. Поскольку в спектрах ЯМР ^1H этих растворов не зафиксирован метиленхинон (7), а основные свойства (pK_b 21,2 [56]) и координирующая способность (D_N 17,0 [56]) ацетона значительно менее выражены, чем у спиртов и диполярных апротонных растворителей, в данном случае трудно ответить на вопрос, чем обусловлен распад молекул бензилацетата (6). Происходит ли он вследствие образования водородной связи между гидроксильной группой соединения (6) и молекулой растворителя либо, как и в спиртовых растворах, имеет место сольволиз бензилацетата (6). Последнее, по-видимому, все-таки менее вероятно, поскольку ацетон как апротонный растворитель не может протонировать ацетатный фрагмент соединения (6) и способствовать протеканию процесса мономолекулярного алкильного расщепления.

Таким образом, бензилацетат (6) легко претерпевает депротонирование под действием основных реагентов и диполярных апротонных растворителей, что приводит, в конечном итоге, к образованию метиленхинона (7) и продуктов его дальнейших превращений.

0,5 Молярные растворы бензилацетата (6) в бензоле и в CCl_4 , хранящиеся в закрытой посуде, устойчивы в течение длительного времени. В то же время при испарении этих и других, инертных по отношению к бензилацетату (6), растворителей из растворов, содержание стильбенхинона (9) в бензилацетате (6), определенное методом электронной спектроскопии, возрастает в 2 - 3 раза. Такое увеличение вряд ли можно объяснить протеканием возможного в этих условиях процесса окисления бензилацетата (6). Для стерически затрудненных феноксильных радикалов более характерны процессы диспропорционирования (1), чем β -распада (2) [64].



В литературе описан только один пример β -распада пространственно затрудненного феноксила [65]:



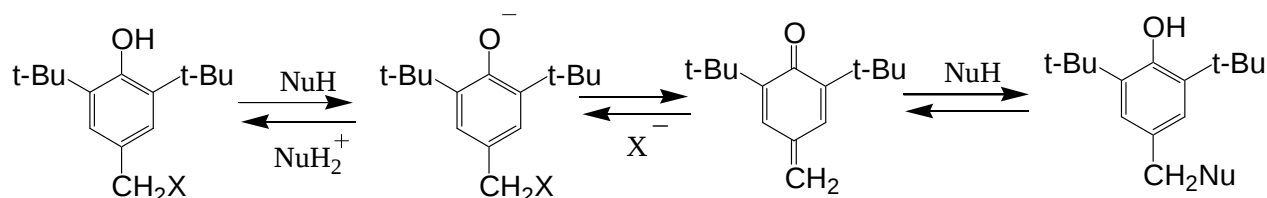
Кроме того, увеличение содержания стильбенхинона (**9**) происходит и в случае удаления растворителей путем вакуумирования, т.е. без доступа кислорода воздуха.

Таким образом, 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксибензилацетат (**6**) является весьма лабильным соединением, легко отщепляющим ацетатный фрагмент под действием кислот и оснований, а также ряда растворителей с образованием реакционноспособных промежуточных структур и продуктов их дальнейших превращений. Возможно, что подобный процесс в какой-то степени имеет место и при концентрировании растворов бензилацетата (**6**) в результате самоассоциации молекул этого соединения (см. раздел 5.4). Эти обстоятельства необходимо учитывать при определении условий проведения процессов с участием бензилацетата (**6**) и разработке эффективных методов получения пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов на его основе.

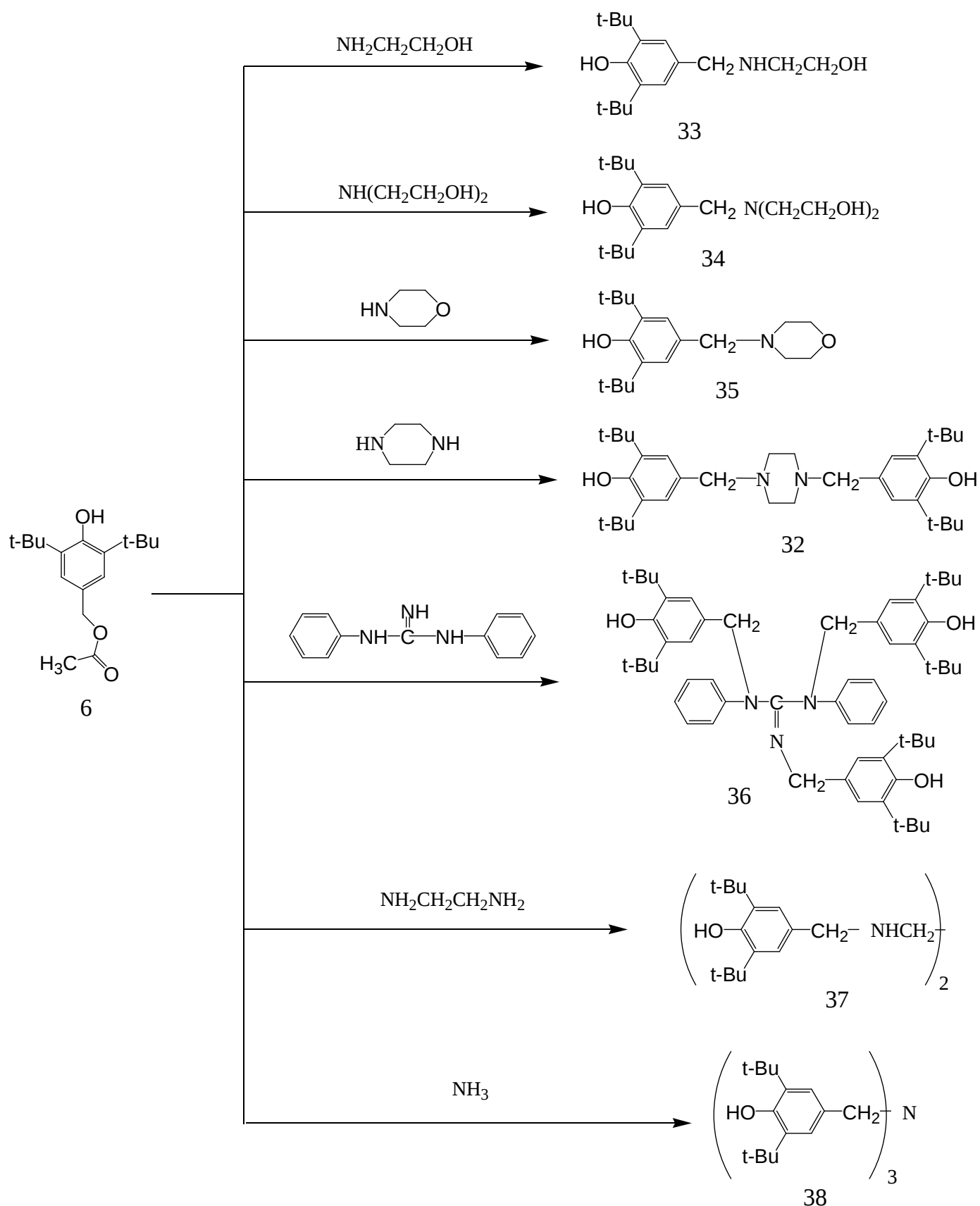
3. СИНТЕЗЫ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ

3.1. РЕАКЦИИ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛ- АЦЕТАТА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Как отмечено в главе 1, нуклеофильные агенты, обладающие достаточными основными свойствами, взаимодействуют с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильными производными с образованием соответствующих продуктов процесса отщепления - присоединения.



Мы изучили синтетические возможности 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетата (6) в реакциях с первичными и вторичными аминами: моно- и диэтаноламином, морфолином, пиперазином, дифенилгуанидином, этилендиамином и водным аммиаком [66]. Выбор реагентов обусловлен возможностью получения продуктов, исследованных или используемых в качестве добавок к полимерным материалам [67, 68]. В частности, N,N-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)пиперазин (32) известен, как Агидол-15 - эффективный неокрашивающий стабилизатор ряда синтетических каучуков и резин на их основе [69]. Дифенилгуанидин используется в качестве акцептора хлористого водорода для стабилизации поливинилхлорида, а также как термостабилизатор полиолефинов [70. С.245]. Введение в его молекулу пространственно затрудненных фенольных фрагментов должно способствовать повышению стабилизирующей активности этого соединения.



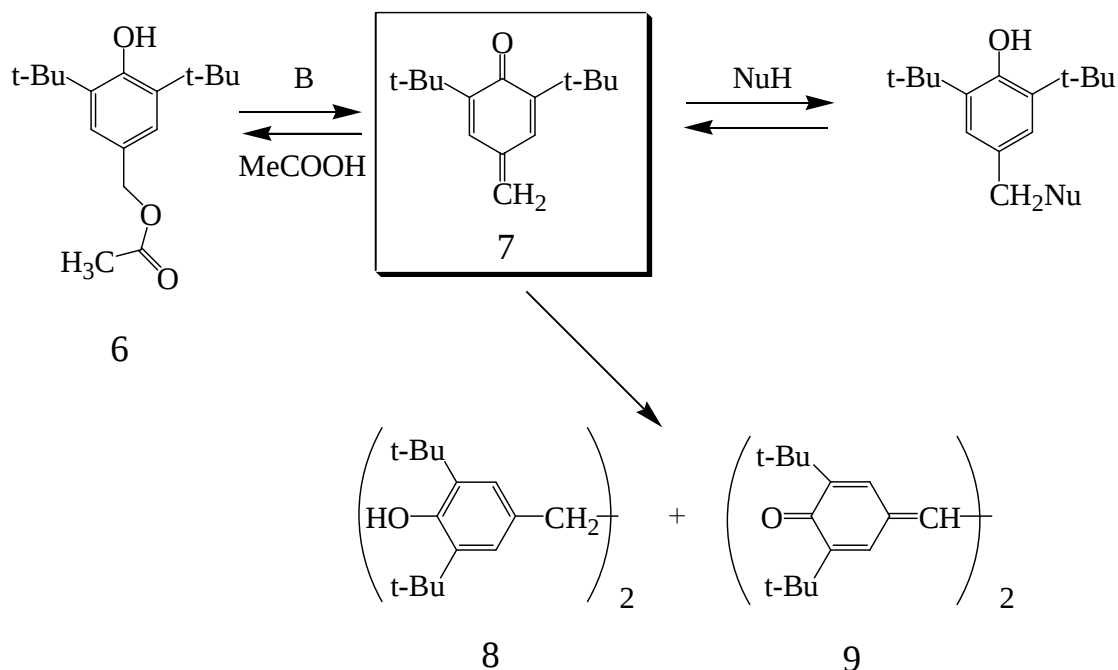
Во всех изученных реакциях с высоким выходом образуются продукты нуклеофильного замещения ацетатной группы бензилаце-

тата (6). Реакции легко протекают при комнатной температуре или нагревании до 45⁰С, без катализатора в ацетоне, ацетонитриле или в растворе соответствующего амина. В зависимости от соотношения реагентов могут быть получены продукты разной степени бензилирования. В неполярных растворителях обсуждаемые реакции идут медленнее.

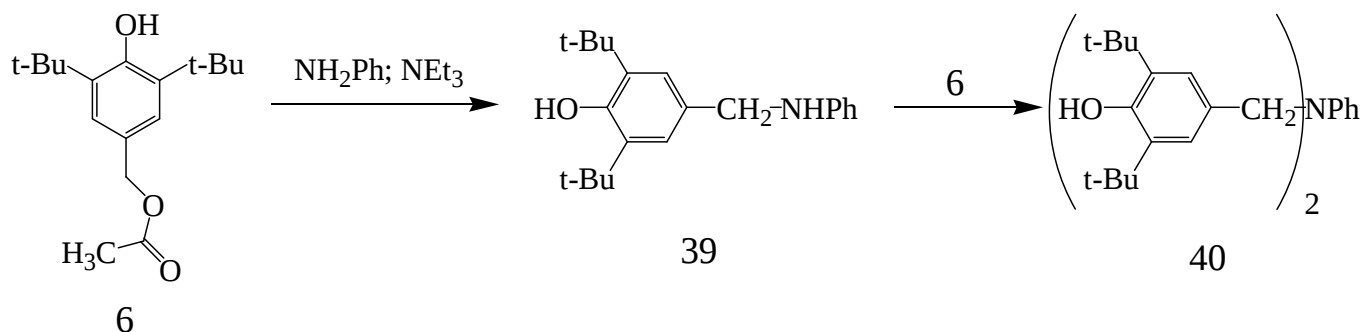
Известно, что N-арилзамещенные 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензиламины по своему антиокислительному действию значительно превосходят N-алкилзамещенные производные [71]. В связи с этим дальнейшие усилия были направлены на разработку методов бензилирования ароматических аминов 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетатом (6). Было установлено, что эти нуклеофилы, а именно, анилин, бензидин, *n*-фенилендиамин, а также фенилгидразин, не реагируют с бензилацетатом (6) в инертных, неполярных растворителях, таких как хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол. В ацетоне и ацетонитриле реакции ароматических аминов с бензилацетатом (6) протекают медленно. Так, при выдерживании при комнатной температуре в течение суток ацетонового раствора бензилацетата (6) и анилина содержание монобензильного производного анилина (39) в реакционной смеси не превышает по данным спектроскопии ЯМР ¹Н 25%. Конверсия бензилацетата (6) в результате его взаимодействия с бензидином в растворе ацетонитрила (в течение 7 дней при комнатной температуре с последующим трехчасовым кипячением) составляет менее 20%.

В соответствии со схемой 1 (глава 1) инертность ароматических аминов и фенилгидразина по отношению к бензилацетату (6) может быть связана с их недостаточной основностью. В таком случае добавление в реакционную смесь более сильного основания, способного обеспечить превращение бензилацетата (6) в метиленхинон (7), но не образующего продуктов присоединения к последнему, должно способствовать протеканию процесса бензилирования слабоосновных нуклеофилов. При этом следует учитывать следующее обстоятельство. В главе 1 показано, что преобладающее направление реагирования метиленхинона (7) и, следовательно, селективность реакций бензилацетата (6) в присутствии оснований зависит от нуклеофильности применяемого реагента. В этом плане при взаимодействии бен-

зилацетата (6) с относительно слабыми нуклеофилами (ароматические амины, фенилгидразин) целесообразно использовать такие основные агенты, которые обеспечили бы достаточно медленное образование метиленхинона (7), чтобы не создавались его высокие концентрации, способствующие протеканию побочного процесса димеризации и диспропорционирования этого промежуточного продукта.



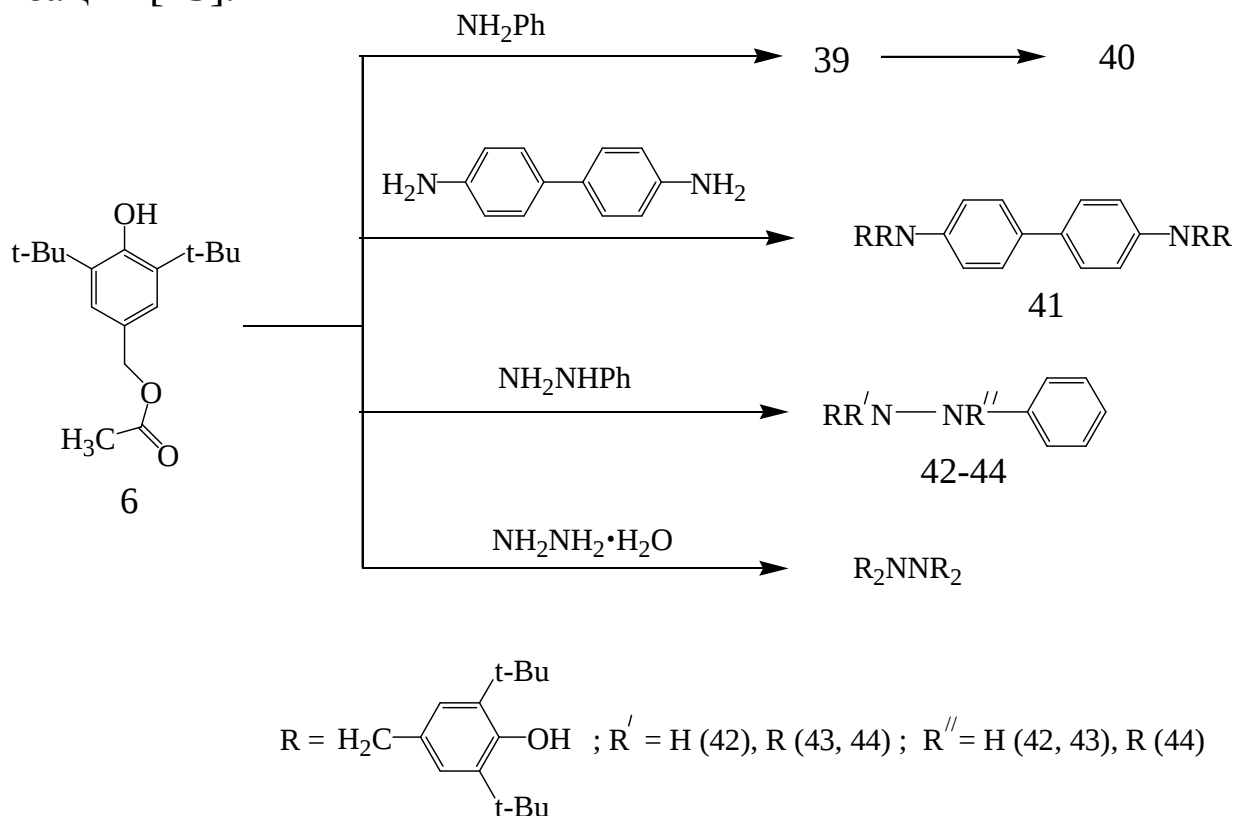
Как показано в главе 2, добавление триэтиламина в раствор бензилацетата (6) в хлороформе вызывает относительно медленное накопление в нем метиленхинона (7). Вследствие этого синтез бензильных производных анилина (39) и (40) в присутствии триэтиламина легко и селективно протекает при комнатной температуре [72].



Следует отметить, что при добавлении щелочи в раствор бензилацетата (6) происходит интенсивное образование метиленхинона (7)

и, следовательно, продуктов его димеризации и диспропорционирования (8) и (9). В этих условиях процесс бензилирования анилина с образованием монобензильного производного (39) эффективно протекает лишь в том случае, когда анилин находится в избытке. При молярном соотношении бензилацетат (6): анилин (2:1) реакция проходит весьма неселективно с образованием трудноразделимой смеси, содержащей, по данным тонкослойной хроматографии, кроме бензильных производных анилина (39) и (40) продукты побочных превращений метиленхинона (7).

В главе 2 показано, что образование метиленхинона (7) из бензилацетата (30) происходит также под действием некоторых растворителей. Мы установили, что в ДМФА взаимодействие бензилацетата (6) с анилином, бензидином и фенилгидразином протекает в таких же мягких условиях, как и в присутствии триэтиламина, при этом в зависимости от соотношения реагентов можно получить продукты разной степени бензилирования [72]. Также легко в диполярных апротонных растворителях может быть получен продукт исчерпывающего бензилирования гидразина. Моно- и ди-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильные производные гидразина описаны в качестве стабилизаторов, прививающихся к нитрильным каучукам во время вулканизации [73].

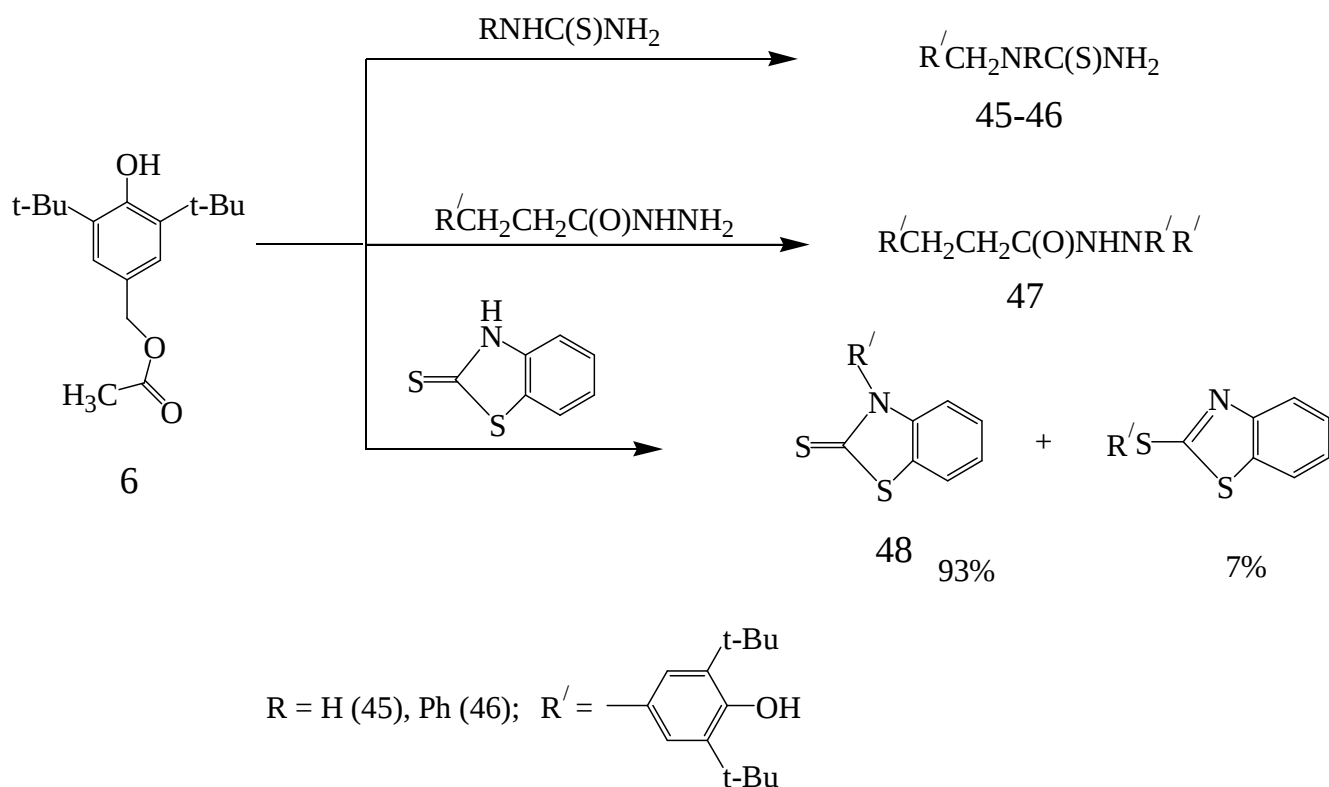


В ацетоне процесс бензилирования анилина протекает значительно медленнее, чем в ДМФА, что соответствует интенсивности образования метиленхинона (7) из бензилацетата (6) в этих растворителях.

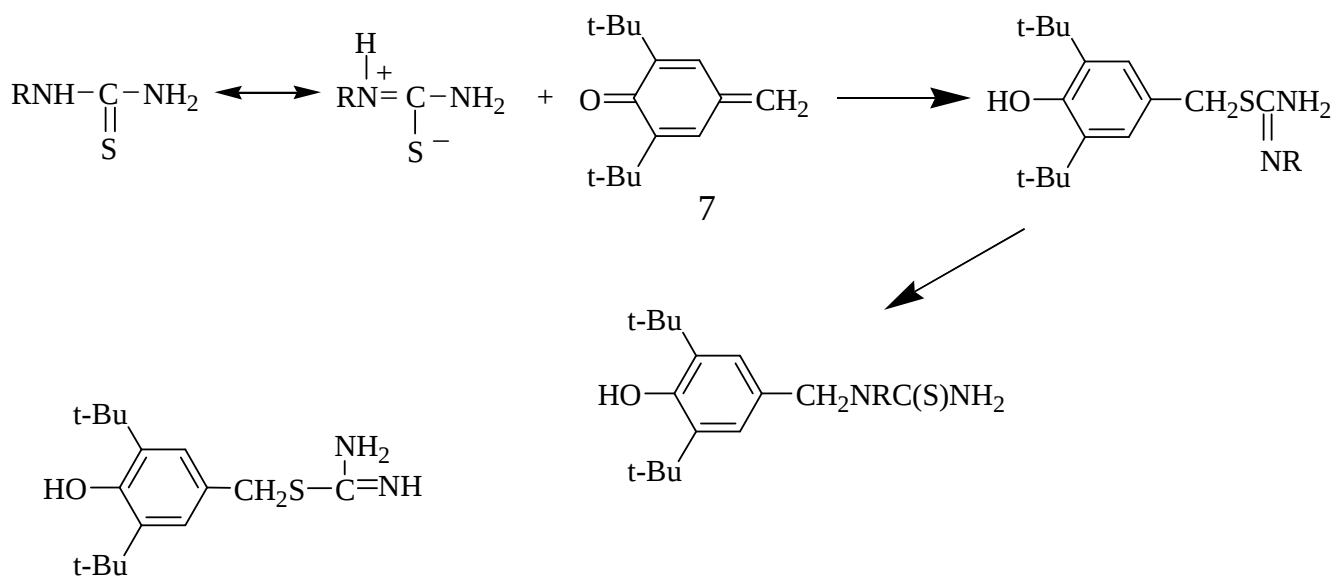
Следует отметить, что, несмотря на то, что ДМФА и ацетон являются более слабыми основаниями по сравнению с ароматическими аминами, появление образующегося из бензилацетата (6) фенокисьного аниона становится возможным, вероятно, за счет высокой концентрации растворителя, смещающей равновесие в сторону его образования. Кроме того, на процесс образования метиленхинона (7) из бензилацетата (6) влияют, по-видимому, не только основные свойства применяемых растворителей, но и их диссоциирующая способность, способность сольватировать делокализованные анионы [74]. Из тесной ионной пары фенолята соединения (6), где заряды компенсируют друг друга, отщепления ацетатной группы и образования метиленхинона (7) не происходит. Подтверждением этого является то обстоятельство, что при выдерживании раствора бензилацетата (6) в анилине, обладающем малой диссоциирующей способностью ($\epsilon = 6,8$), образуется лишь следовое количество продукта бензилирования этого ароматического амина. Добавление ацетона ($\epsilon = 20,9$) или воды ($\epsilon = 78,3$) интенсифицирует данный процесс, а в ДМСО в этих условиях он протекает количественно.

Триэтиламмонийный катион вследствие большей стерической загруженности образует, по-видимому, более рыхлую ионную пару с фенокисьным анионом соединения (6) даже в хлороформе, что обуславливает протекание реакции бензилацетата (6) с анилином в присутствии триэтиламина.

Применение диполярных апротонных растворителей также легко позволяет получать продукты бензилирования тиамидов, тиомочевин и гидразидов:

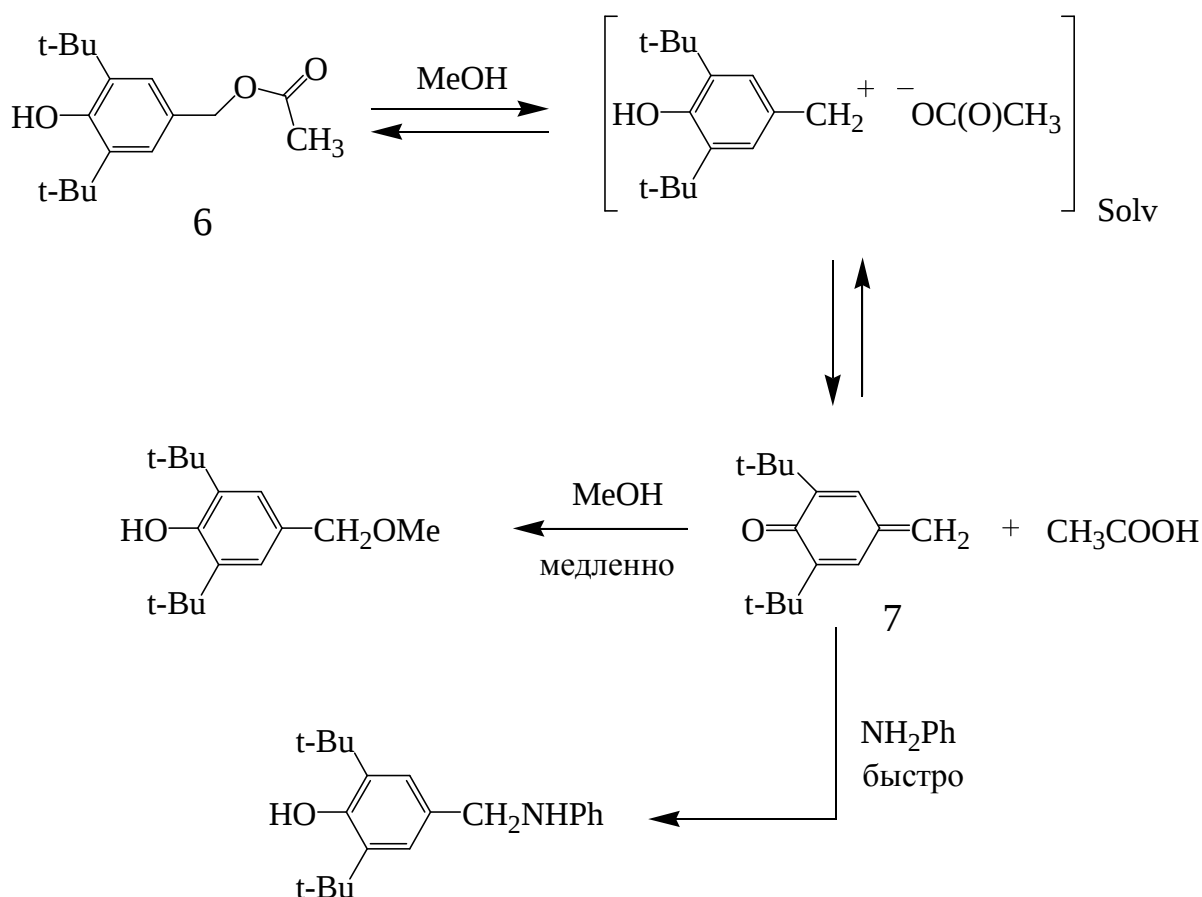


Строение 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильного производного фенилтиомочевина (46) установлено с использованием метода рентгеноструктурного анализа. Поскольку известно, что преобладающий вклад в структуру тиомочевина вносит тиоимидная форма и ее нуклеофильным центром является атом серы, вероятно, первоначально происходит образование S-бензильных производных с последующей их перегруппировкой в термодинамически более устойчивые N-бензильные продукты [75].



В главе 2 показано, что быстро устанавливающееся равновесие бензилацетат (6) - метиленхинон (7) наблюдается в простейших спиртах. Причем, в относительно концентрированных растворах равновесная концентрация метиленхинона (7) невелика. Благодаря этому обстоятельству, а также тому, что спирты являются более слабыми нуклеофилами по сравнению с ароматическими аминами, бензилирование последних удастся селективно проводить в среде метанола и этанола [54]. Так, например, в зависимости от соотношения реагентов может быть получен моно- и ди-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)анилин.

Менее нуклеофильные тиомочевины также образуют продукты бензилирования под действием бензилацетата (6) в среде метанола. N-фенил-N(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)тиомочевина (46) образуется в этих условиях с высоким выходом.



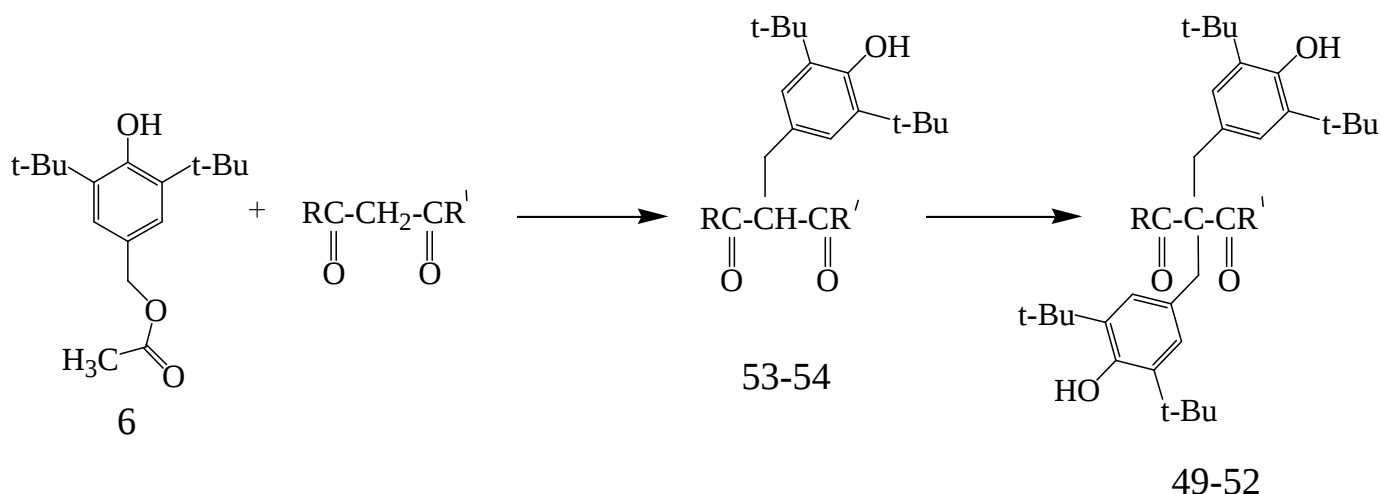
Таким образом, реакционную способность бензилацетата (6) по отношению к слабоосновным нуклеофилам можно увеличить добавлением оснований или применением некоторых растворителей. В

этом случае она определяется активностью используемых реагентов в реакции с метиленхиноном (7). Например, такие слабые нуклеофилы, как мочевины, вследствие малой реакционной способности по отношению к метиленхинону (7) практически не образуют продуктов бензилирования. Реакционные смеси в данном случае содержат в основном продукты побочных превращений метиленхинона (7).

3.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛАЦЕТАТА С - и S - НУКЛЕОФИЛАМИ

Реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных производных с С - нуклеофилами лежат в основе получения активных стабилизаторов фенозанового типа. Так, например, дибензильные производные ацетилацетона (49), малонового (50) и ацетоуксусного (51) эфиров описаны как эффективные стабилизаторы полиэтилена, полиамидов, АБС - пластика, полистирола [27].

Взаимодействие указанных С - нуклеофилов, а также бензоилацетона с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетатом (6) в присутствии триэтиламина протекает уже при комнатной температуре [72, 76, 77]. В зависимости от условий проведения реакций с высоким выходом могут быть получены соответствующие моно - и дибензильные производные.



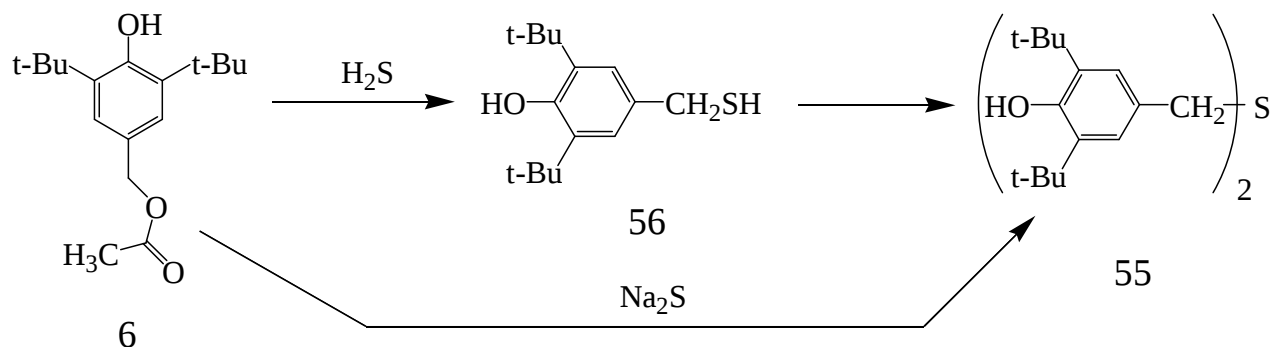
R = R' = Me (49, 53); R = R' = OEt (50); R = Me, R' = OEt (51); R = Ph, R' = Me (52, 54)

Монобензильные производные (53)-(54) представляют самостоятельный интерес, поскольку сохраняют способность к кето-енольной

таутомерии. Эти стабилизаторы могут выполнять двоякую функцию: обрывать кинетические цепи окисления за счет дезактивации пероксидных радикалов и связывать в комплексы ионы металлов переменной валентности, таких как Fe, Cu, Co, Ni.

Интерес к пространственно затрудненным фенольным соединениям, содержащим атомы серы и, в частности, сульфидные фрагменты, обусловлен способностью таких соединений к проявлению свойства внутреннего синергизма - сочетанию функций ловушки пероксидных радикалов и безрадикального разрушителя гидроперекисей.

Одним из наиболее известных представителей этого класса стабилизаторов является бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)-сульфид (55) - антиоксидант ТБ-3. Этот продукт получается в мягких условиях при взаимодействии бензилацетата (6) с сульфидом натрия.



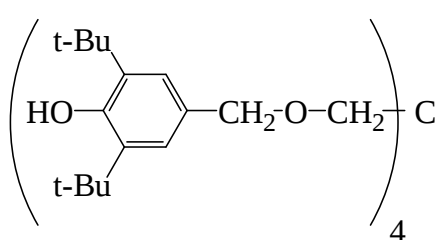
Практический интерес вызывает также взаимодействие бензилацетата (6) с сероводородом, которое протекает при комнатной температуре в водном диметилформамиде, а также в водном ацетоне в присутствии триэтиламина. В зависимости от условий проведения реакции можно с высоким выходом получать как сульфид (55), так и меркаптан (56). В этиловом спирте реакция протекает значительно медленнее, а в ацетоне без дополнительного основания не идет вообще.

Соединение (56) представляет собой прививающийся к каучукам и АБС-пластику стабилизатор. Его эффективность намного выше, чем у многих известных не прививающихся стабилизаторов [78]. В то же время соединение (56) не выпускается для полимерной промышленности из-за отсутствия технологичных способов его получения. Следует отметить, что меркаптаны, содержащие пространственно за-

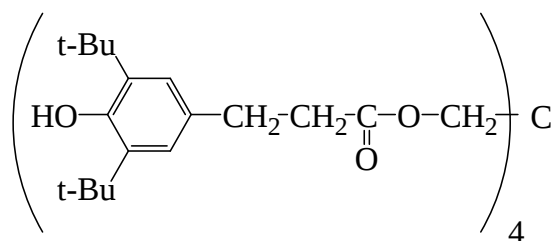
трудненные фенольные фрагменты, являются ценным исходным сырьем в синтезе других стабилизаторов [79]. Так, при взаимодействии 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенола с окисью дивинила легко получают стерически затрудненные фенольные соединения с непредельным заместителем в *пара*-положении, которые также могут прививаться к каучукам [80].

3.3. РЕАКЦИИ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИ-БЕНЗИЛАЦЕТАТА СО СПИРТАМИ

В отсутствие основных и кислотных катализаторов 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетат (**6**) взаимодействует лишь с простейшими спиртами (метанол, этанол). В то же время существенный интерес представляло бы получение на основе доступных многоатомных спиртов ряда пространственно затрудненных соединений, перспективных в плане их использования в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции органических соединений и полимерных материалов. В частности, продукт исчерпывающего бензилирования пентаэритрита (**57**) имеет структурное сходство с тетра[метилден-β-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионил]метаном (**58**) - стабилизатором Irganox-1010, наиболее широко используемым в настоящее время для защиты полиолефинов от термоокислительной деструкции в процессе их переработки.



57

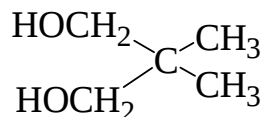


58

Однако все попытки применения щелочного катализа в реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата с пентаэритритом не привели к положительному результату. Оказалось, что побочные превращения метилденхинона (**7**), образующегося из бензилацетата (**6**) под действием щелочи, эффективно конкурируют с целевой реакцией

алкоголиза бензилацетата (6). Анализ реакционной смеси методом жидкостной хроматографии показал, что содержание бензильных производных пентаэритрита в ней мало [81].

К такому же результату привела попытка провести реакцию бензилацетата (6) с неопентилгликолем (59) в среде органического растворителя в присутствии триэтиламина.



59

В реакции бензилацетата (6) с заранее приготовленными алкоголями пентаэритрита и неопентилгликоля зафиксировано образование бензиловых эфиров. Алкоголят пентаэритрита сразу после приготовления добавлялся в раствор бензилацетата (6) в ДМФА или в бензоле в присутствии 18-краун-6 или ТБАХ. Во всех случаях в ходе реакции образовывалась смолообразная реакционная смесь, состоящая, по данным хроматомасс-спектроскопии, из моно- (60) и дибензильного (61) эфира пентаэритрита, а также продуктов побочных превращений метиленхинона (7) (рис. 8) [81].

Подобная реакционная смесь образуется и в реакции бензилацетата (6) с алкоголем неопентилгликоля.

Таким образом, можно констатировать, что вследствие малой нуклеофильности спирты недостаточно эффективно взаимодействуют с 2,6-ди-*трет*-бутилметиленхиноном (7), что приводит к накоплению продуктов его побочных превращений и к неполному бензилированию многоатомных спиртов. Применение заранее полученных алкоголей многоатомных спиртов само по себе не решает проблемы, поскольку они, выступая на первой стадии в качестве оснований по отношению к бензилацетату (6), превращаются в исходные спирты, относительно мало реакционноспособные в реакциях с метиленхиноном (7) - схема 6. Применение избытка алкоголей многоатомных спиртов приведет к образованию смеси продуктов с разной степенью бензилирования.

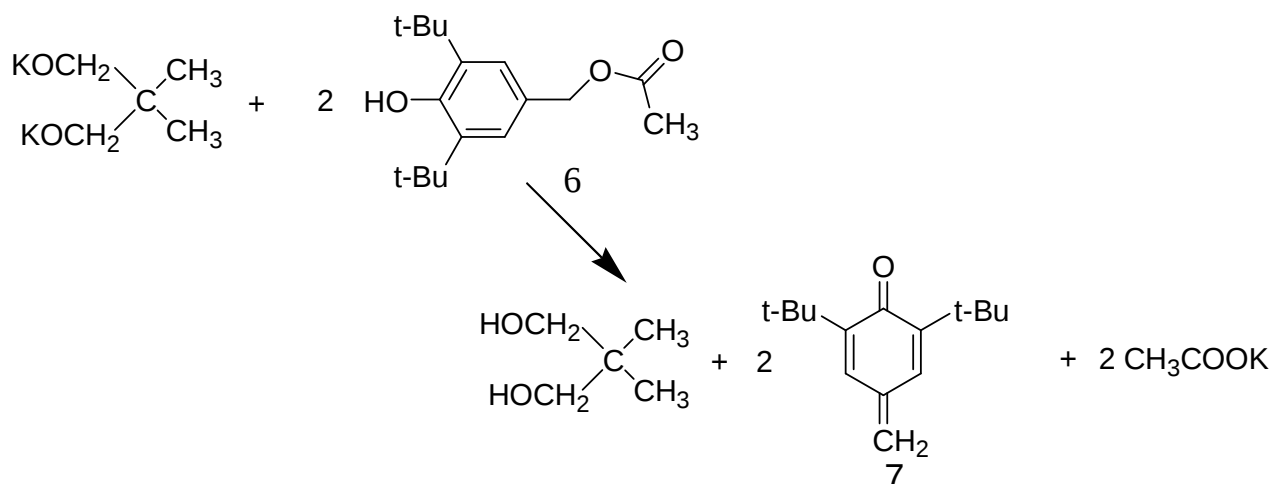
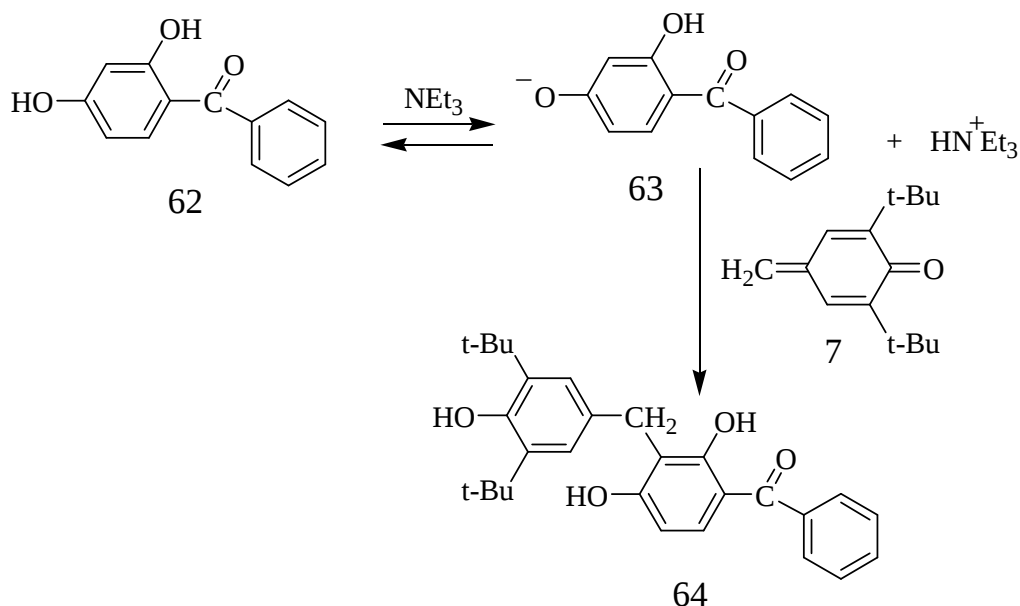


Схема 6

Более успешно протекают реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата (**6**) с фенолами, которые в большей степени ионизированы по сравнению со спиртами и, следовательно, более нуклеофильны. Так, молекула 2,4-ди-гидроксibenзофенона (**62**) имеет две гидроксильные группы, сопряженные с электроноакцепторным карбонильным фрагментом.

Реакцию бензилацетата (**6**) с бензофеноном (**62**) проводили в эквимолярном соотношении реагентов при 50°C , в среде ацетона, в присутствии триэтиламина (2 моль триэтиламина на 1 моль бензилацетата). Триэтиламин в данной реакции выступает в качестве основания как по отношению к бензофенону (**62**), так и по отношению к бензилацетату (**6**), обеспечивая образование 2,6-ди-*трет*-бутилметилехинона (**7**) из последнего.



Из реакционной смеси с выходом 50% выделен 2,4-дигидрокси-3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)бензофенон (**64**). Структура соединения (**64**) доказана методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также рентгеноструктурным анализом (рис. 9). Асимметрическая часть кристалла соединения (**64**) содержит две независимые молекулы **A** и **B**. Следует отметить, что геометрические параметры молекул **A** и **B** в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы. Длины связей и валентные углы ароматических фрагментов обычные. Углы между плоскостью центрального ароматического фрагмента молекулы **A** $\text{C}^{16\text{A}}\text{-C}^{21\text{A}}$ и терминальными ароматическими фрагментами $\text{C}^{2\text{A}}\text{-C}^{7\text{A}}$ и $\text{C}^{22\text{A}}\text{-C}^{28\text{A}}$ 101,3(5) и 125,5(5) соответственно. Угол между плоскостями $\text{C}^{2\text{A}}\text{-C}^{7\text{A}}$ и $\text{C}^{22\text{A}}\text{-C}^{28\text{A}}$ 53,8(5). Для молекулы **B** углы между плоскостью центрального ароматического фрагмента $\text{C}^{16\text{B}}\text{-C}^{21\text{B}}$ и терминальными ароматическими фрагментами $\text{C}^{2\text{B}}\text{-C}^{7\text{B}}$ и $\text{C}^{22\text{B}}\text{-C}^{28\text{B}}$ 100,8(5) и 124,2(5) соответственно. Угол между плоскостями $\text{C}^{2\text{B}}\text{-C}^{7\text{B}}$ и $\text{C}^{22\text{B}}\text{-C}^{28\text{B}}$ 54,1(5).

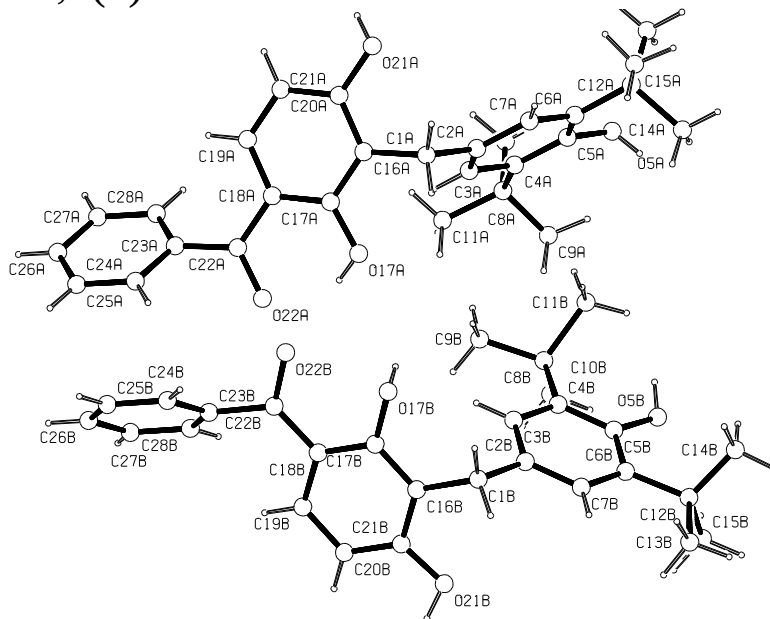


Рис. 9. Геометрия независимых молекул соединения (**64**) в кристалле

В кристалле соединения (**64**) обнаружены внутри- и межмолекулярные водородные связи $\text{OH}\cdots\text{O}$ типа (рис. 10). Внутримолекулярная водородная связь со следующими параметрами: $\text{O}^{17\text{A}}\text{-H}^{17\text{A}}\cdots\text{O}^{22\text{A}}$, $\text{O}^{17\text{A}}\text{-H}^{17\text{A}}$ 0,82; $\text{H}^{17\text{A}}\cdots\text{O}^{22\text{A}}$ 1,80 $\text{O}^{17\text{A}}\cdots\text{O}^{22\text{A}}$ 2,53(2) Å, угол $\text{O}^{17\text{A}}\text{-H}^{17\text{A}}\cdots\text{O}^{22\text{A}}$ 145° образует шестичленный цикл. Параметры межмолекулярных водородных связей: $\text{O}^{21\text{A}}\text{-H}^{21\text{A}}\cdots\text{O}^{22\text{A}}$ (1/2-x, 1/2+y, 1/2-z),

$O^{21A}-H^{21A}$ 0,82; $H^{21A}...O^{22A}$ 2,04; $O^{21A}...O^{22A}$ 2,79(2) Å, угол $O^{21A}-H^{21A}...O^{22A}$ 151°; $O^{21B}-H^{21B}...O^{22B}$ (1/2-x,-1/2+y,1/2-z), $O^{21B}-H^{21B}$ 0,96; $H^{21B}...O^{22B}$ 1,84; $O^{21B}...O^{22B}$ 2,71(2) Å; угол $O^{21B}-H^{21B}...O^{22B}$ 150°. В результате образуются параллельные бесконечные зигзагообразные цепочки вдоль оси *ов*. Эти цепочки связаны между собой $\pi...\pi$ взаимодействиями ароматических колец. Интересно отметить, что цепочки состоят из молекул одного типа (только из молекул **A** и молекул **B**).

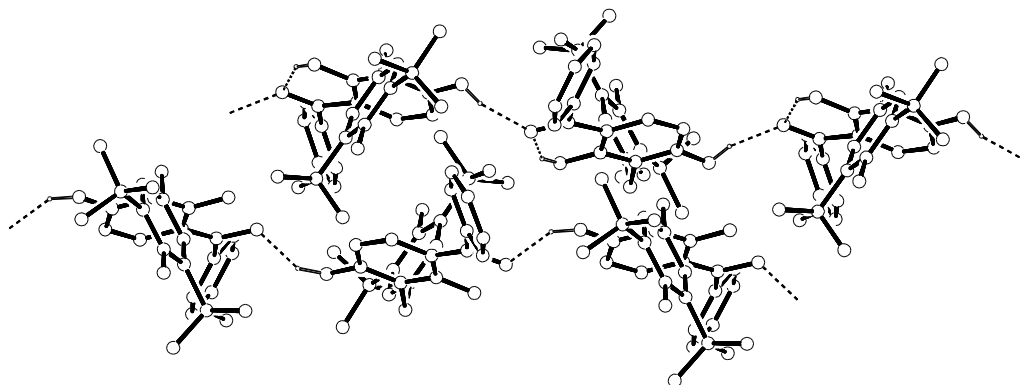


Рис. 10. Водородные связи в кристалле соединения (**64**) (атомы водорода не показаны)

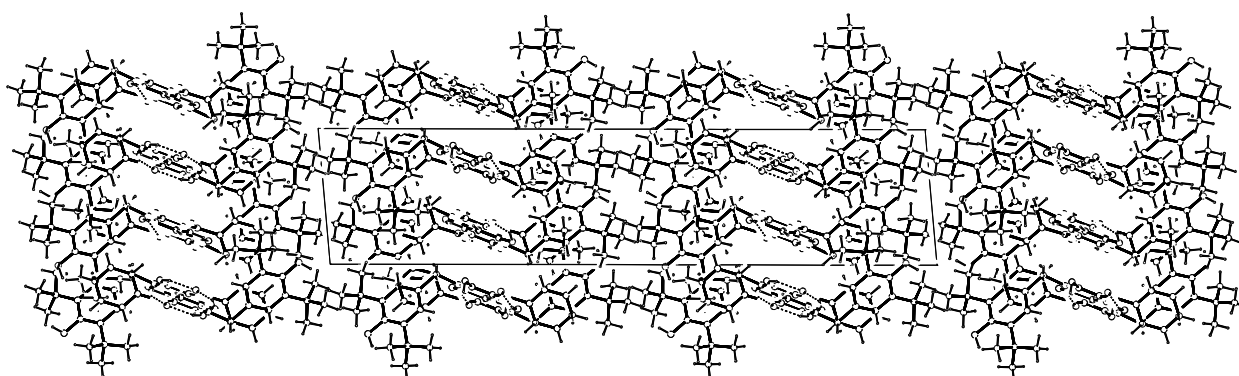


Рис. 11. Упаковка молекул соединения (**64**) в кристалле

В результате $\pi...\pi$ взаимодействий в кристалле образуются стопки молекул параллельно оси *oa* (рис.11). Параметры взаимодействия следующие: расстояние между плоскостями $C^{16A}-C^{21A}$ и $C^{16B}-C^{21B}$ (3/2-x,1/2+y,1/2-z) 3,550 Å и угол между плоскостями 1°.

Следует отметить, что образование С-бензильного производного (**64**) происходит вследствие амбидентности фенолят-аниона, при

этом можно предположить, что соединение **(64)** является продуктом кинетического контроля реакции бензофенона **(62)** с бензилацетатом **(6)**. Об этом свидетельствует процесс переалкилирования соединения **(62)**, происходящий при слабом нагревании его ацетонового раствора в присутствии хлорной кислоты, т.е. в условиях термодинамического контроля. В ЯМР ^1H спектре реакционной смеси при этом появляется сигнал метиленовых протонов с химическим сдвигом 3,76 м.д., характерный для 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильного заместителя в 5-положении 2,4-дигидроксibenзофеноновой системы (рис.12).

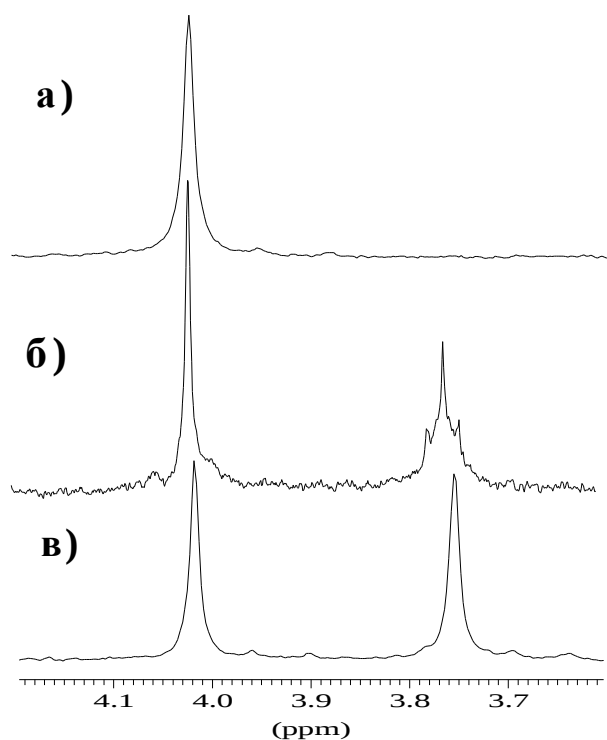


Рис. 12. Фрагменты ПМР спектров:

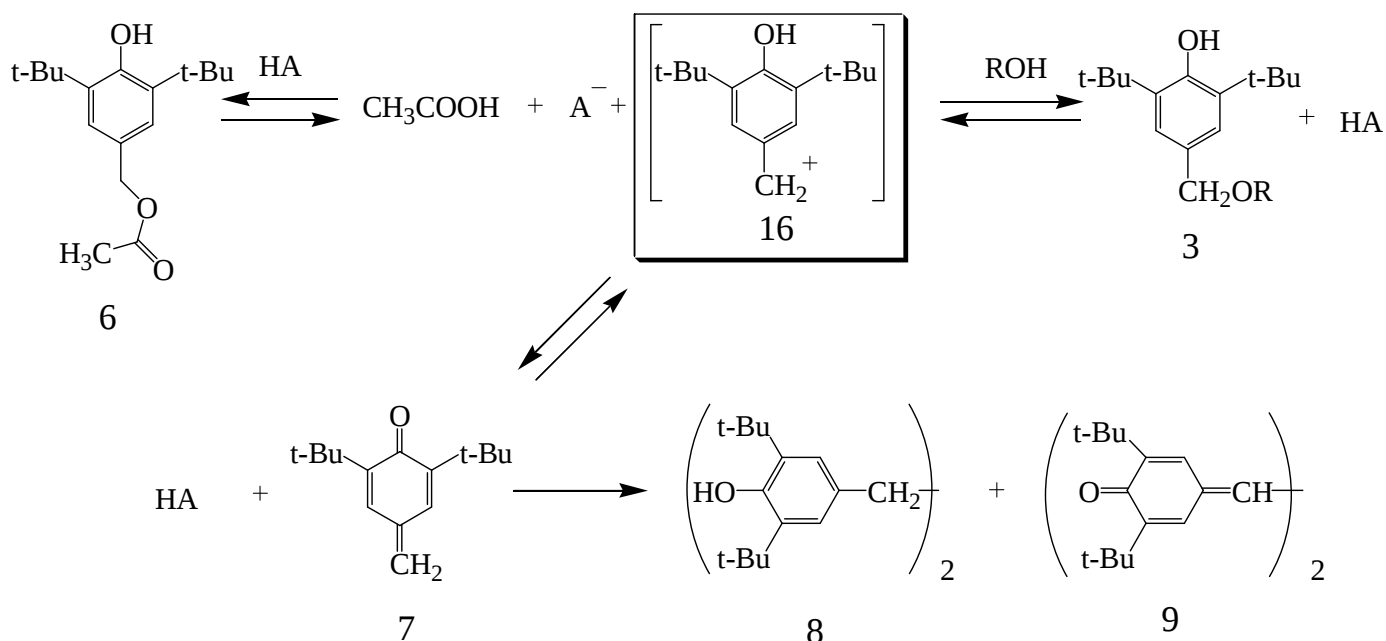
а - соединение **(64)**; б - соединение **(64)** после обработки хлорной кислотой; в - 3,5-ди(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксibenзил)-2,4-дигидроксibenзофенон (см. раздел 4.2). CDCl_3

Как показано в главе 4, бензилирование резорциновых систем в условиях кислотного катализа обратимо уже при комнатной температуре.

4. СИНТЕЗЫ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИ-*трет*- БУТИЛ-4-ГИДРОКСИ-БЕНЗИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

4.1. РЕАКЦИИ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИ- БЕНЗИЛАЦЕТАТА СО СПИРТАМИ

Селективность кислотно катализируемых реакций 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетата (**6**) со спиртами определяется конкуренцией между процессом взаимодействия последних с промежуточно образующимся бензильным катионом (**16**) и его побочными превращениями. На селективности образования соединений (**3**) может отрицательно сказываться обратимость кислотно катализируемых реакций бензилацетата (**6**) со спиртами. 3,5-Ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензиловые эфиры спиртов (**3**) сами являются бензилирующими агентами [схема 2 (раздел 1)]. В то же время побочные превращения метиленхинона (**7**) необратимы.



В реакции бензилацетата (**6**) с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем) (**59**) при соотношении реагентов 2:1 соответственно образуется смесь моно- (**65**) и диэфиров (**66**), а также продуктов побочных превращений бензилацетата (**6**) (рис. 13).

Реакция алкоголиза бензилацетата (**6**) пентаэритритом, которую, вследствие нерастворимости последнего в большинстве органических растворителей, проводили в среде уксусной кислоты, осложняется процессом ацетилирования пентаэритрита (рис.14) [81].

Образование метиленихинона (**7**) и продуктов его дальнейших превращений в кислотнo катализируемых реакциях бензилацетата (**6**) со спиртами удастся свести к минимуму в условиях избытка спирта. Так, при взаимодействии бензилацетата (**6**) с избытком диэтиленгликоля в условиях кислотного катализа методом масс-спектрологии зафиксировано образование только моно-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилового эфира диэтиленгликоля (**71**) (рис.15).

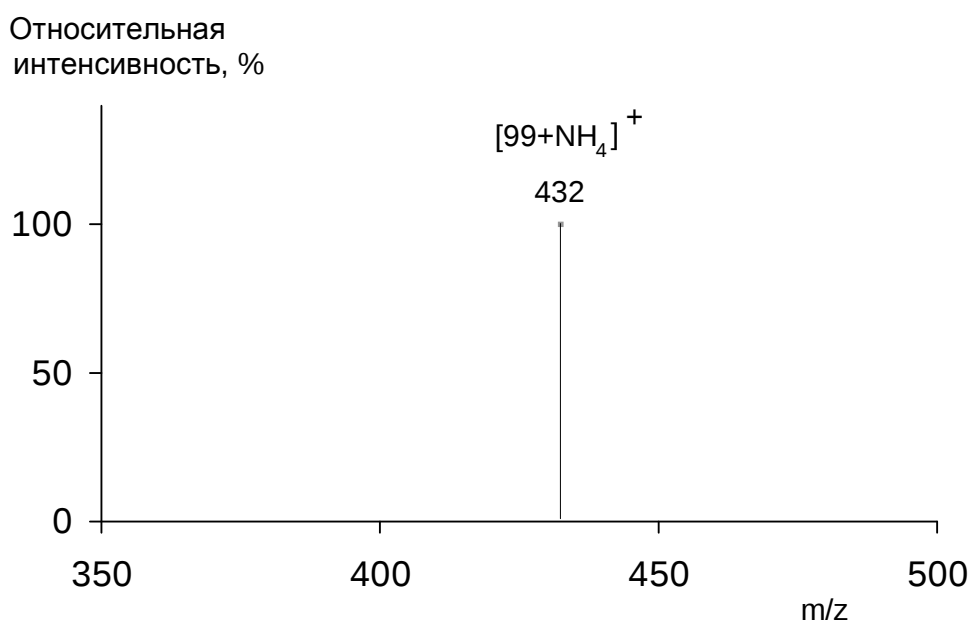
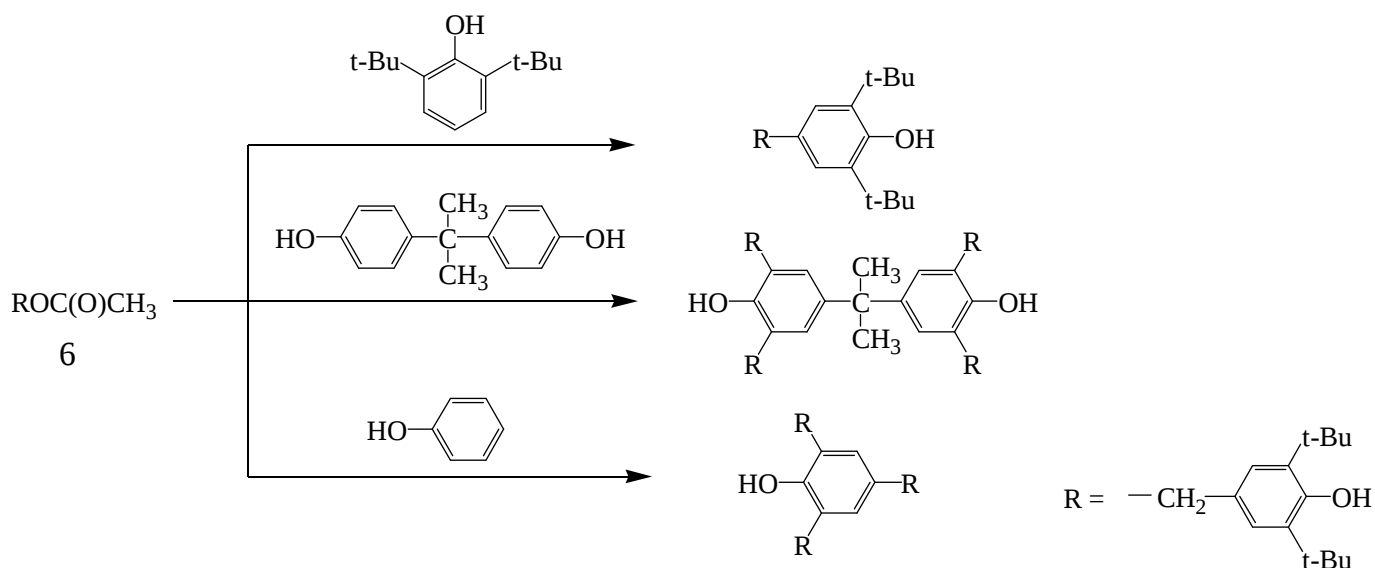


Рис. 15. Масс-спектр (метод ионизации - термическое распыление) продукта взаимодействия 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата (**6**) с диэтиленгликолем

Таким образом, для получения индивидуальных 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзиловых производных спиртов реакции их бензилирования следует проводить в условиях кислотного катализа в избытке спирта, что позволяет подавить образование метиленихинона (**7**) и продуктов его побочных превращений. Очевидно, что при этом могут получаться лишь монобензиловые производные спиртов.

4.2 . БЕНЗИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛАЦЕТАТОМ

Как следует из главы 1, бензилирование ароматических соединений 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетатом представляет широкие возможности для синтеза новых и усовершенствования технологии производства известных фенольных стабилизаторов. В то же время к началу 90-х годов имелась лишь одна публикация [50], в которой описывались реакции бензилацетата (**6**) с ароматическими соединениями: фенолом, 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом и 2,2-ди(4'-гидроксифенил)пропаном.



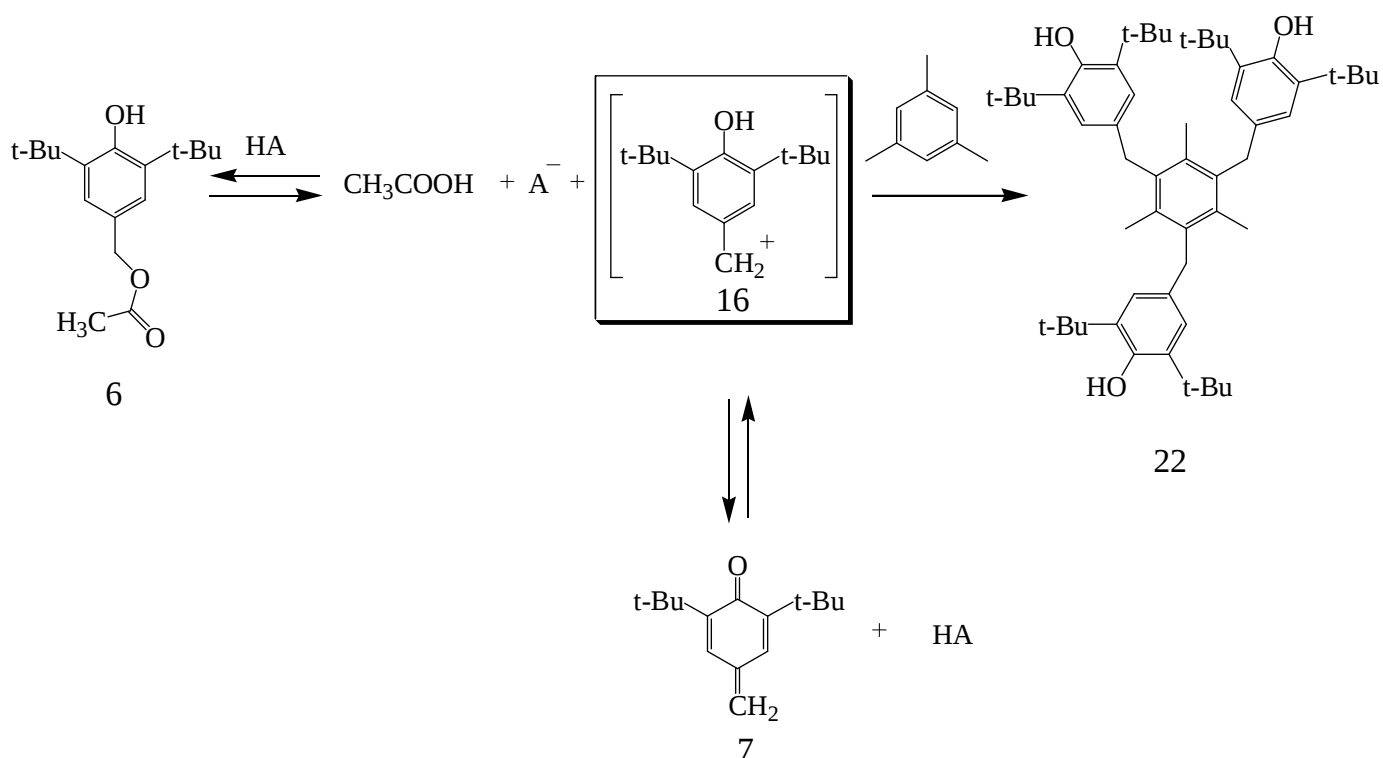
Продукты реакций выделялись из реакционных смесей методом жидкостной хроматографии. Если к этим превращениям добавить описанный в главе 1 синтез 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)мезитилена (**22**), в котором соединение (**6**) образуется в ходе предварительно протекающего процесса и без выделения используется в реакции с мезитиленом, то получится полный список реакций бензилацетата (**6**) с ароматическими соединениями, известных до начала наших исследований.

Поэтому изучение синтетических возможностей 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетата в реакциях с ароматическими соединениями и в первую очередь разработка метода синтеза 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)мезитилена (**22**), отве-

чающего высоким технологическим и экологическим требованиям, являлось важной задачей. 2,4,6-Трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксibenзил)мезитилен – стабилизатор агидол-40 известен за рубежом под торговыми марками Ethyl antioxydant 330 (фирма Ethyl Corporation) и Ionox 330 (фирма Ciba-Geigy). В России в данный момент не выпускается. Этот стабилизатор обладает низкой летучестью, стабилен при высоких температурах, практически не токсичен, разрешен для применения в полимерах, контактирующих с пищевыми продуктами [82] и рекомендован для защиты от старения изделий, к которым предъявляются особо жесткие с санитарно-химической точки зрения требования, например, детских сосок [83]. При этом агидол-40 способен эффективно защищать широкий круг полимерных материалов от термоокислительной деструкции в процессе переработки и эксплуатации [82]. Ежегодно в реферативном журнале Chemical Abstracts сообщается о 30 - 40 новых патентах на его применение.

Основным недостатком известных методов синтеза 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксibenзил)мезитилена (22), основанных на применении в качестве бензилирующих агентов 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилового спирта (2) и его эфиров (3), является необходимость использования большого количества сильной минеральной кислоты - 2 и более молей на моль мезитилена [41, 84, 85], что сопряжено с необходимостью ее нейтрализации и образованием стоков, требующих дополнительной очистки. Кроме того, эти методы характеризуются необходимостью поддержания пониженной температуры (0÷10°C), что является энергоемким процессом.

Проведенные исследования показали, что эти недостатки могут быть в значительной степени преодолены при проведении реакции алкилирования мезитилена бензилацетатом (6) в среде уксусной кислоты. Ацетатная группа в молекуле бензилацетата (6) является лучшей уходящей группой по сравнению с гидроксильной и оксиалкильными в соединениях (2) и (3). Поэтому при прочих равных условиях равновесие реакции расщепления бензилирующего агента (6) под действием минеральной кислоты в большей степени сдвинуто в сторону образования бензильного катиона, чем в случае бензилового спирта (2) и его эфиров (3).



Вследствие этого при использовании бензилацетата (**6**) количество минеральной кислоты, необходимое для протекания реакции бензилирования мезитилена, может быть уменьшено как минимум в 40 раз (0,05 моля на 1 моль мезитилена).

Необходимость проведения реакции бензилирования мезитилена при пониженной температуре обусловлена снижением выхода целевого продукта в результате интенсификации побочных превращений бензильного катиона (**16**) с ростом температуры (см. гл. 1). В связи с этим применение протонодонорных растворителей вместо обычно используемых в этом процессе хлорированных углеводородов позволяет подавлять побочные превращения бензильного карбокатиона (**16**) за счет смещения равновесия катион (**16**) - метиленхинон (**7**) в сторону исходного и тем самым способствует увеличению выхода целевого продукта или компенсирует его снижение за счет повышения температуры реакции.

Действительно, выход целевого продукта - 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)мезитилена (**22**), его содержание в конечной реакционной смеси при полном исчерпывании бензилацетата (**6**) существенно зависит от кислотных свойств растворителя (табл. 4). Повышение содержания продукта неполного бензилирова-

ния мезитилена - 2,4-ди(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)мезитилена в продуктах реакции с ростом доли хлористого метилена в растворителе обусловлено интенсификацией побочных превращений бензилацетата (6) и, следовательно, его сверхстехиометрическим расходом по отношению к мезитилену.

Таблица 4

Содержание продуктов бензилирования мезитилена в конечных реакционных смесях, %мол*. Исходное соотношение бензилацетат (6) : мезитилен : $\text{HClO}_4 = 3,2 : 1 : 0,05$. Т. реакции 25°C

Растворитель	2,4,6-трис(3',5'-ди- <i>трет</i> -бутил-4'-гидроксибензил)-мезитилен	2,4- ди(3',5'-ди- <i>трет</i> -бутил-4'-гидроксибензил)мезитилен
CH_3COOH	78	16
$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 : 1)	61	30
$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1 : 2)	49	41
CH_2Cl_2	40	47

* Определено методом жидкостной хроматографии

Использование уксусной кислоты в качестве растворителя позволяет проводить процесс бензилирования мезитилена при $25-45^\circ\text{C}$, без уменьшения выхода целевого продукта относительно лучших описанных в литературе процессов, который достигает 80% [86].

Поскольку уксусная кислота образуется в ходе реакции, ее применение в качестве растворителя имеет еще и то преимущество, что позволяет избежать образования смеси растворителей и, следовательно, необходимости их разделения в технологическом процессе. Кроме того, при проведении процесса в уксусной кислоте 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)мезитилен (22) выпадает в осадок по ходу реакции, что значительно облегчает его выделение и очистку. Получаемый таким образом продукт содержит 96% основного вещества. Находящиеся в нем примеси также являются пространственно затрудненными фенольными стабилизаторами и такое их содержание, как известно [2. С.296], не уменьшает эффектив-

ности промышленного агидола-40 [2,4,6-трис(3',5'-ди-*т*-бутил-4'-гидроксибензил)мезитилена].

Реакция бензилирования фенолов (72) - (76) бензилацетатом (6) явилась весьма эффективным методом получения известных фенольных стабилизаторов - антиоксидантов (78) - (82) [87].

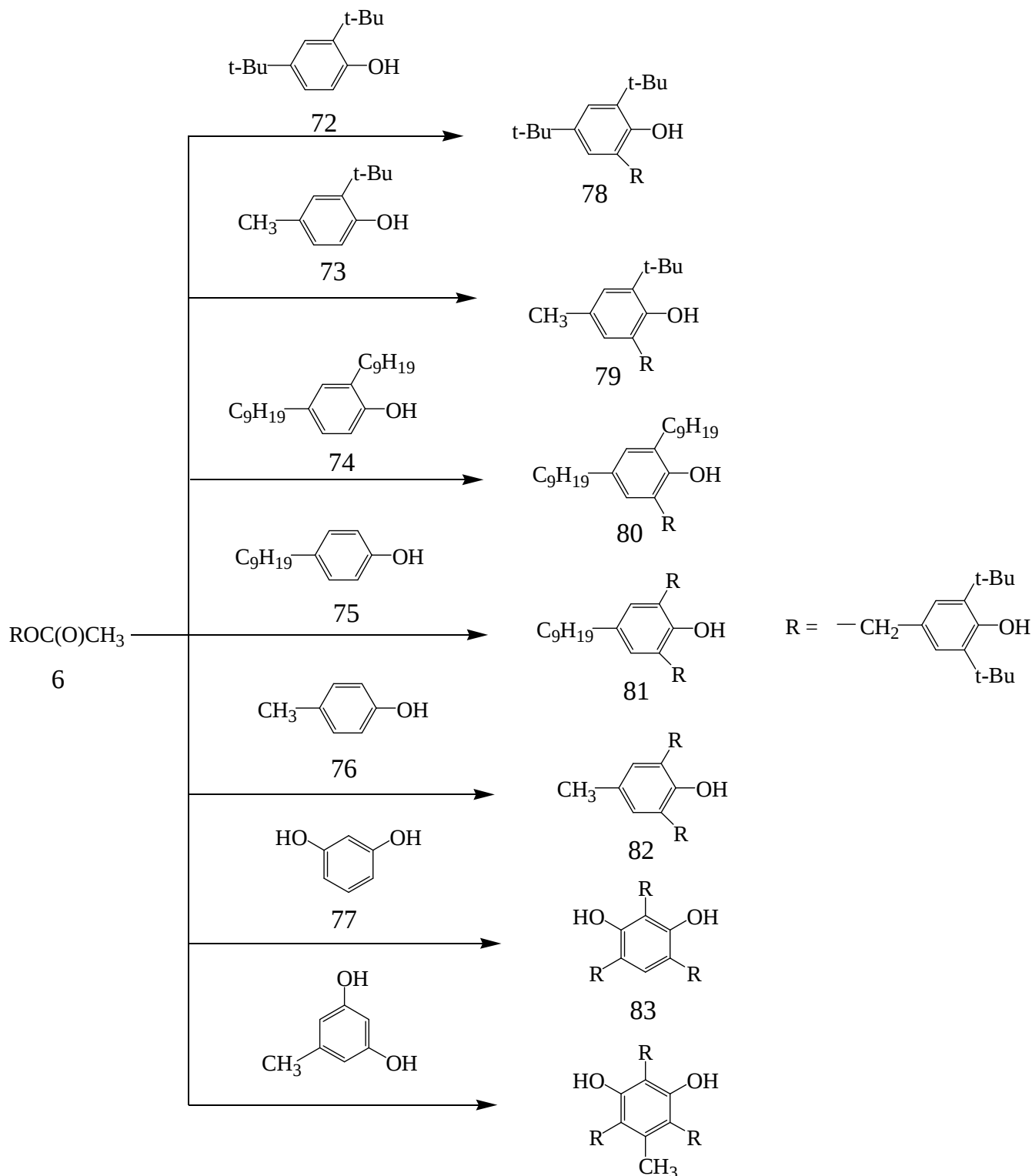


Схема 7

Соединения (78)-(80) и (82) проявляют значительную ингибирующую активность в полипропилене и в резиновых смесях [88], а продукт (81) как стабилизатор смазочных масел не уступает промышленным антиоксидантам - диалкилфосфату цинка и ионолу [89]. При этом в тематическом обзоре по фенольным стабилизаторам ЦНИИТЭНефтехим за 1990 г. [90] отмечено, что эти продукты не представляют технического интереса из-за сложности их синтеза и выделения.

2,4,6-Трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)резорцин (83) описан в патентной литературе [91]. Интерес к этому соединению обусловлен тем обстоятельством, что эффективность антиокислительного действия фенольных стабилизаторов в ряде случаев определяется их пространственным строением [92]. Так, высокую антиокислительную активность 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)мезитилена (22) связывают с особенностями пространственного расположения стерически затрудненных гидроксибензильных фрагментов в молекуле этого соединения. По данным рентгеноструктурного исследования [93], молекула соединения (22) представляет собой в пространстве «корзинку», «дном» которой является плоскость мезитиленового кольца, а «стенками» - 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильные фрагменты. Края «корзинки» являются ловушкой для захвата пероксидных радикалов, и здесь происходит их дезактивация гидроксильными группами.

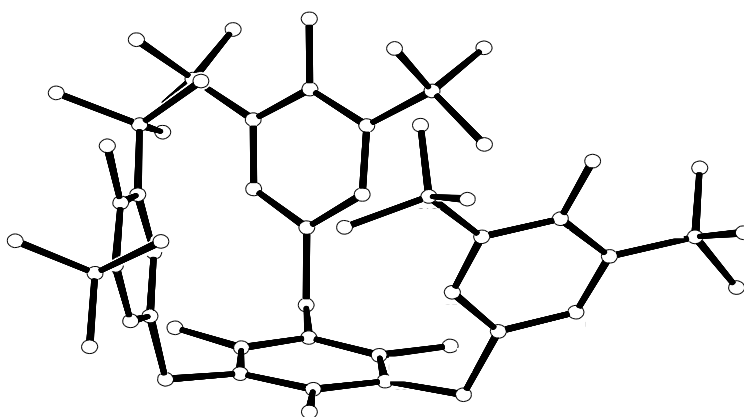
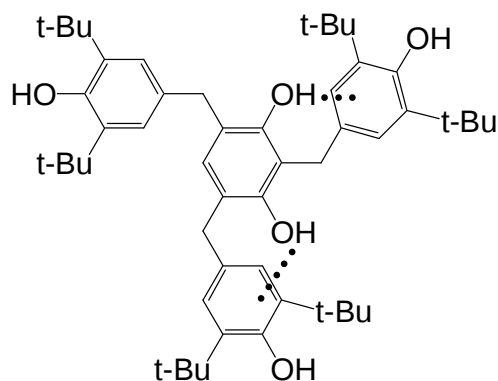


Рис. 16. Геометрия молекулы (83) в кристалле

2,4,6-Трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)резорцин (**83**) можно рассматривать как структурный аналог соединения (**22**), имеющий такое же пространственное строение [94], который в отличие от последнего обеспечен отечественной сырьевой базой - в России имеется производство резорцина [95]. Молекула соединения (**83**) в целом также имеет строение «корзины», основанием которой служит резорциновое кольцо, а «боковые стенки» состоят из 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензильных фрагментов, расположенных по одну сторону от «основания». Длины связей и валентные углы в молекуле фенола (**83**) обычные и соответствуют аналогичным параметрам молекулы (**22**).

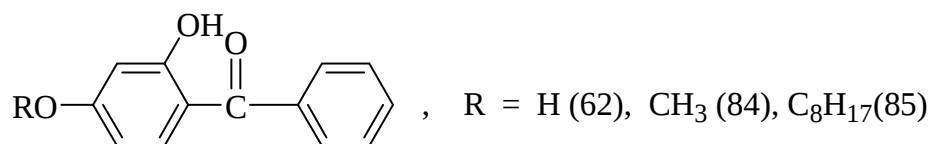
Проведенное исследование ИК-спектров резорцина (**83**) показало, что "кристаллическая" конформация типа "корзинки" реализуется и в его растворах. Сохранению этой конформации способствуют внутримолекулярные водородные связи OH...π – типа с энергией 1,48 кДж/моль на одну OH группу.



I

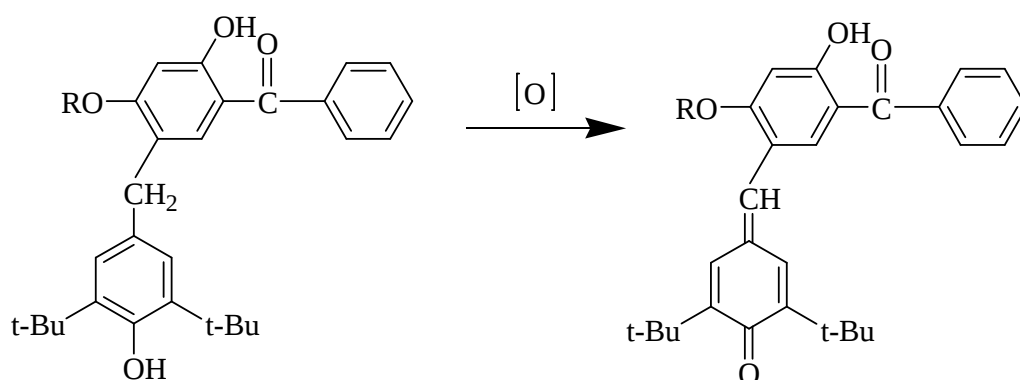
Представленные на схеме 7 реакции хорошо протекают в различных растворителях (ацетон, бензол, уксусная кислота) в присутствии каталитических количеств минеральных кислот (хлорная, серная) при комнатной температуре в течение суток или при нагревании до 40 - 50°C в течение 30 - 60 минут.

2,4-Ди-гидроксибензофенон (**62**) и его эфиры (**84**), (**85**) являются известными светостабилизаторами полимерных материалов [83].



62, 84-85

Интерес к соединениям **(62)**, **(84)** и **(85)** обусловлен прежде всего тем, что в результате их бензилирования можно получить продукты, которые сочетали бы в одной молекуле светостабилизирующий фрагмент (карбонильную группу в *орто*-положении к гидроксильной) и фрагмент антиоксиданта (стерически затрудненную фенольную группу). Следует особо отметить, что в этих соединениях достигается наилучшее сочетание фотофизических и фотохимических принципов стабилизации, поскольку фрагменты пространственно затрудненного фенола и УФ-абсорбера могут действовать относительно независимо [96]. Например, окислительные превращения фенольных фрагментов в соединениях **(86)** - **(88)** непосредственно могут и не приводить к превращению фрагмента 2-гидроксибензофенона.



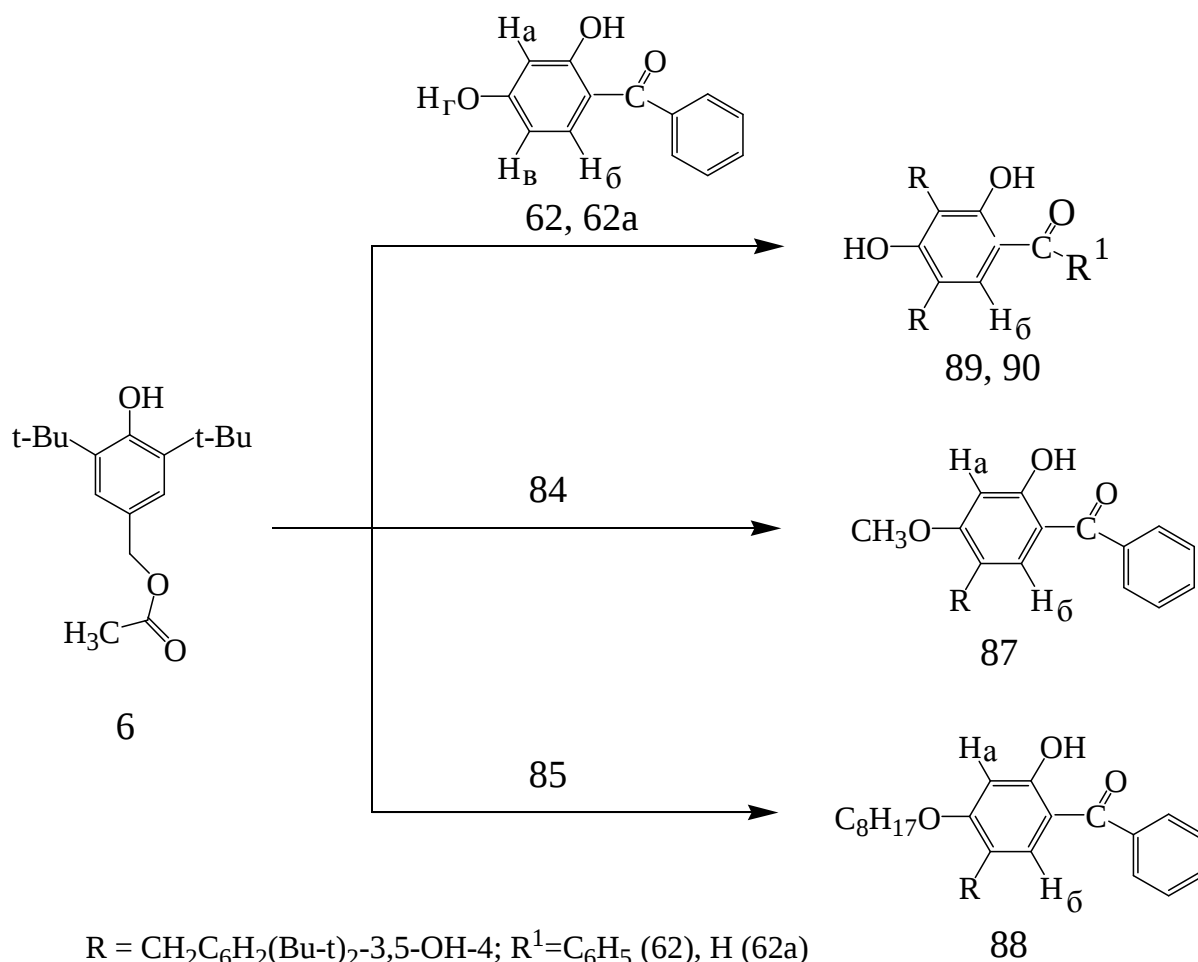
86-88

$\text{R} = \text{H} (86), \text{CH}_3(87), \text{C}_8\text{H}_{17}(88)$

Это обстоятельство позволяет повысить устойчивость светостабилизаторов в условиях переработки и старения полимеров, что, в свою очередь, может привести к более высокой эффективности таких светостабилизаторов.

Мы установили, что реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетата **(6)** с бензофенонами **(62)**, **(84)** - **(85)**, а также с 4-формилрезорцином **(62a)** протекают в таких же мягких условиях, что и превращения с алкилфенолами.

При этом в случае 2,4-дигидроксибензофенона (**62**) и формилрезорцина (**62a**) легко образуются продукты дибензилирования - (**89**) и (**90**), которые присутствуют в реакционной смеси в значительных количествах даже при эквимольном соотношении реагентов.



Состав продуктов реакций доказан методом элементного анализа; строение - методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. В продуктах (**89**), (**90**), (**87**) и (**88**) исчезает АВХ система ароматических протонов H_a, H_b и H_c, характерная для исходных соединений (**62**), (**62a**), (**84**) и (**85**) (рис. 17). Сохранение сигнала протона гидроксильной группы при 12,9 м.д., проявление протонов H_a и H_b в виде синглетов и исчезновение сигнала протона H_c в спектрах соединений (**87**) и (**88**) однозначно указывает на положение в них 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильного заместителя.

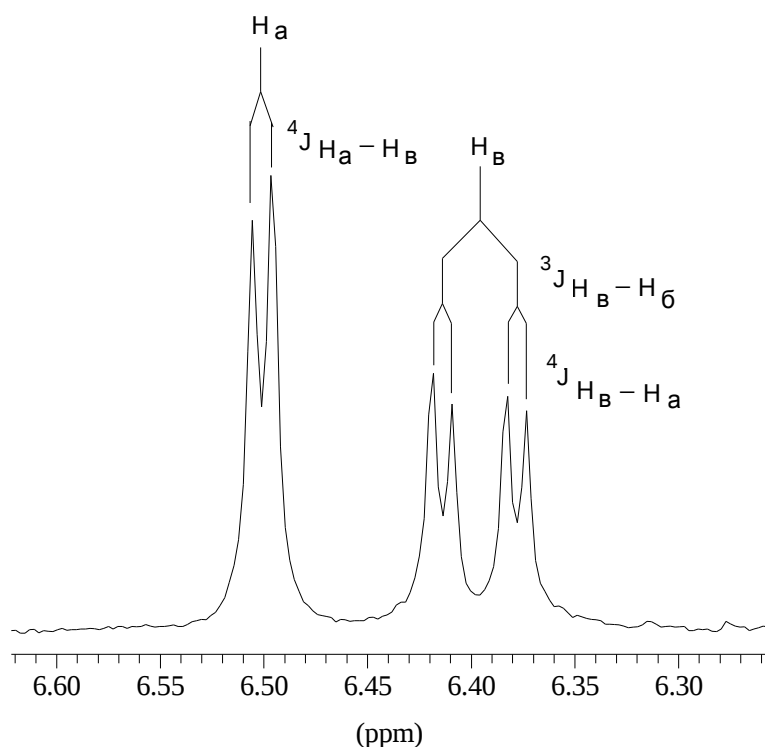


Рис. 17. АВ фрагмент АВХ системы в спектре ЯМР ^1H соединения (85)

Таблица 5

Спектры ЯМР ^1H соединений (62), (87), (88), (89), (90)

Соединение	Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.
62	6,18 с (1H, H γ), 6,37 д, д (1H, H ν , ^3J H ν -H δ 8,8 Гц, ^4J H ν -H α 2,4 Гц), 6,47 д (1H, H α , ^4J H α -H ν 2,4 Гц), 7,42-7,72 м (6H, H δ , Ar-H), 12,69 с (1H, OH...O)
89	1,37 с (18H, CMe $_3$), 1,39 с (18H, CMe $_3$), 3,74 с (2H, CH $_2$), 4,00 с (2H, CH $_2$), 5,08 с (1H, OH), 5,10 с (1H, OH), 5,66 с (1H, H γ), 7,00 с (2H, ArH), 7,18 с (2H, ArH), 7,22 с (1H, H δ), 7,35-7,67 м (5H, ArH), 12,90 с (1H, OH...O).
87	1,38 с (18H, CMe $_3$), 3,71 с (2H, CH $_2$), 3,90 с (3H, MeO), 5,04 с (1H, OH), 6,50 с (1H, H α), 6,94 с (2H, ArH), 7,21 с (1H, H δ), 7,35-7,55 м (5H, ArH), 12,68 с (1H, OH...O).
88	0,89 т (3H, CH $_3$), 1,10-1,65 м (10H, CH $_2$), 1,39 с (18H, CMe $_3$), 1,74-1,95 м (2H, CH $_2$), 3,71 с (2H, ArCH $_2$ Ar), 4,03 т (2H, CH $_2$ O), 5,03 с (1H, OH), 6,47 с (1H, H α), 6,95 с (2H, ArH), 7,24 с (1H, H δ), 7,35-7,65 м (5H, ArH), 12,69 с (1H, OH...O).
90	1,36 с (18H, CMe $_3$), 1,39 с (18H, CMe $_3$), 3,84 с (2H, CH $_2$), 4,02 с (2H, CH $_2$), 5,14 с (2H, OH), 6,98 с (2H, ArH), 7,12 с (с, 2H, ArH), 7,17 с (1H, H δ), 9,68 с [1H, CH(O)], 11,65 с (1H, OH...O)

Кристаллическая структура соединения (**90**) установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис.18). Асимметрическая часть кристаллической ячейки содержит одну молекулу соединения (**90**) и одну молекулу муравьиной кислоты. Геометрия ароматических фрагментов обычная. Углы между плоскостью центрального ароматического фрагмента C¹-C⁶ и терминальными ароматическими фрагментами C⁸-C¹³ и C²⁴-C²⁹ составляют 121,0(3) и 103,3(3) соответственно. Угол между плоскостями C⁸-C¹³ и C²⁴-C²⁹ – 17,8(4) .

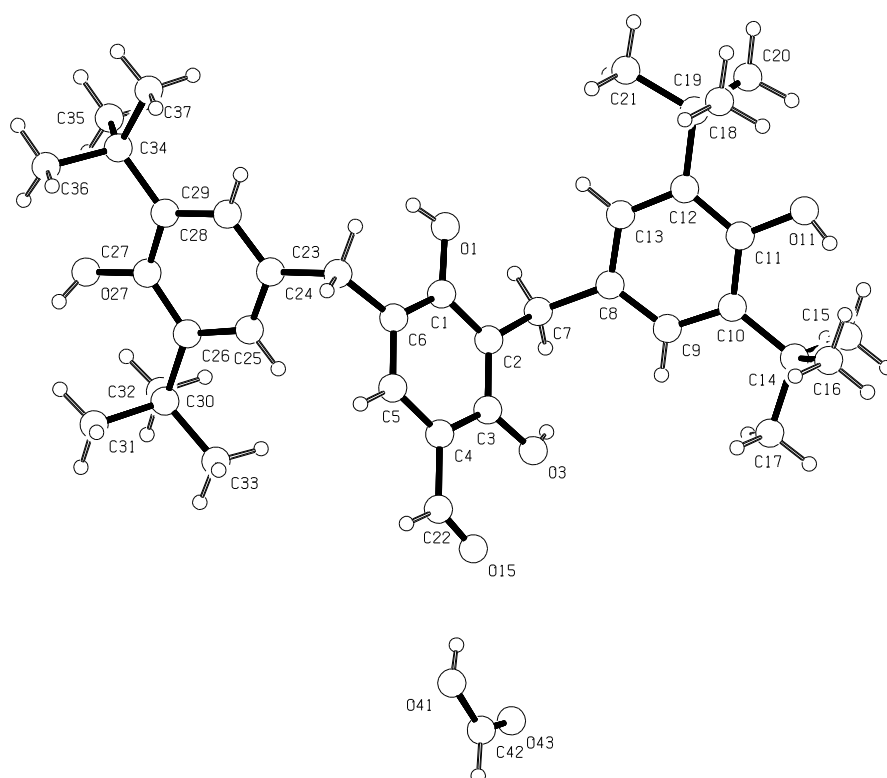


Рис. 18. Геометрия комплекса соединения (**90**) с муравьиной кислотой в кристалле

В кристалле комплекса (**90**) за счёт межмолекулярных водородных связей ОН...О типа наблюдается бесконечная зигзагообразная цепочка вдоль направления *ох*, состоящая из молекул (**90**) и сольватных молекул муравьиной кислоты (рис19). Параметры водородных связей следующие: О¹-Н¹...О^{43'} (*x*,1-*y*,1/2+*z*) О¹-Н¹ 0,82; Н¹...О⁴³ 2,06; О¹...О⁴³ 2,78(1) Å; угол О¹-Н¹...О⁴³ 148°; О⁴¹-Н⁴¹...О¹⁵; О⁴¹-Н⁴¹ 0,82; О⁴¹...Н⁴¹ 2,02; О⁴¹...О¹⁵ 2,83(2) Å, угол О⁴¹-Н⁴¹...О¹⁵ 175°.

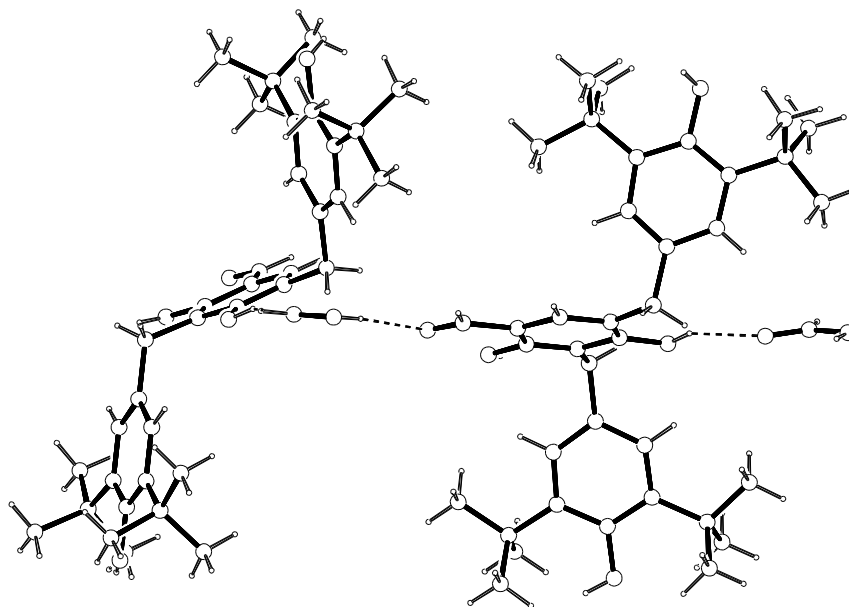
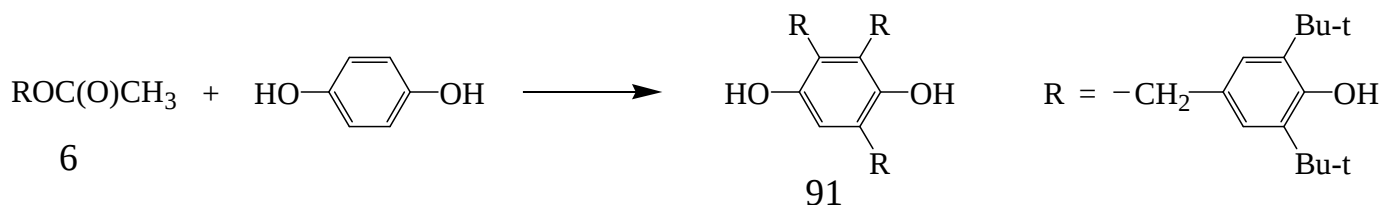


Рис. 19. Водородные связи в кристалле комплекса (90)

Гидрохиноны в условиях кислотного катализа также образуют продукты С-бензилирования. Так, в реакции гидрохинона с избытком бензилацетата (6) получен 2,3,5-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксibenзил)гидрохинон (91):



Поскольку, как указывалось выше, реакции бензилацетата (6) со спиртами в условиях кислотного катализа обратимы, образование исключительно продуктов С-бензилирования в результате взаимодействия соединения (6) с фенолами можно объяснить термодинамическим контролем этих реакций.

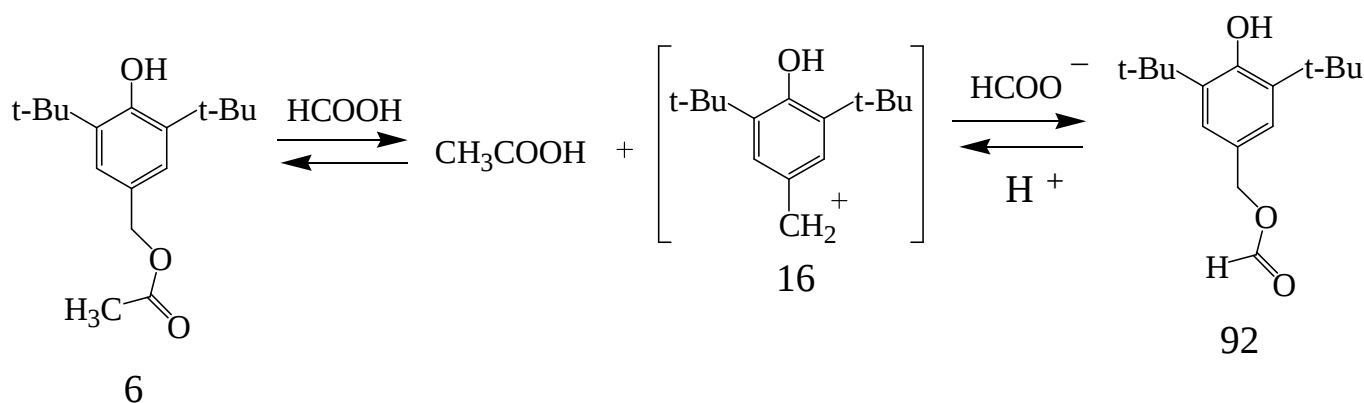
4.3. РЕАКЦИИ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИ-БЕНЗИЛАЦЕТАТА В МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЕ

Как показано выше, в качестве кислотных катализаторов для проведения реакций электрофильного бензилирования ароматиче-

ских соединений 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильными производными используют сильные минеральные кислоты, такие как серная и хлорная, что сопряжено с необходимостью их нейтрализации и образованием токсичных стоков. Кроме того, вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов, в присутствии этих кислот невозможно проводить реакции бензилирования ароматических соединений, содержащих электронодонорные фрагменты, например, аминные группы.

В патентной литературе имеются сведения об использовании муравьиной кислоты в процессе бензилирования резорцина 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензиловым спиртом [91]. Муравьиная кислота является крупнотоннажным продуктом [97, 98], и замена токсичных минеральных кислот в реакциях бензилирования ароматических соединений на муравьиную представляет несомненный интерес.

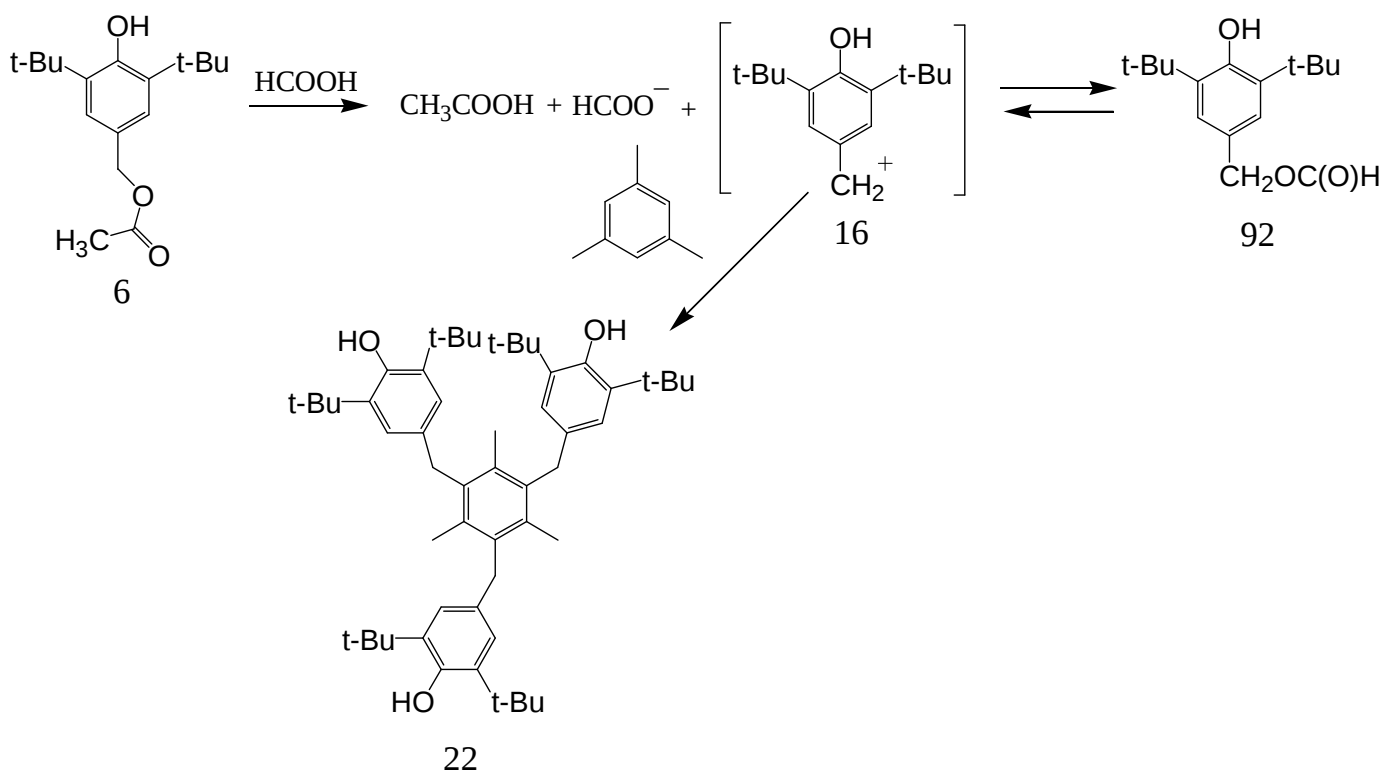
В растворе муравьиной кислоты происходит быстрое превращение бензилацетата (6) в соответствующий бензилформиат (92).



Следовательно, муравьиная кислота обладает достаточными кислотными свойствами для протонирования ацетатной группы и отщепления уксусной кислоты от молекулы соединения (6). Следует отметить, что в растворе более слабой масляной кислоты соединение (6) остается неизменным. Поскольку формиатная группа является, по-видимому, более лучшей уходящей группой, чем ацетатная, бензилформиат (92) является лучшим по сравнению с бензилацетатом бензилирующим агентом. Эти обстоятельства обуславливают интерес к использованию муравьиной кислоты в качестве кислотного агента

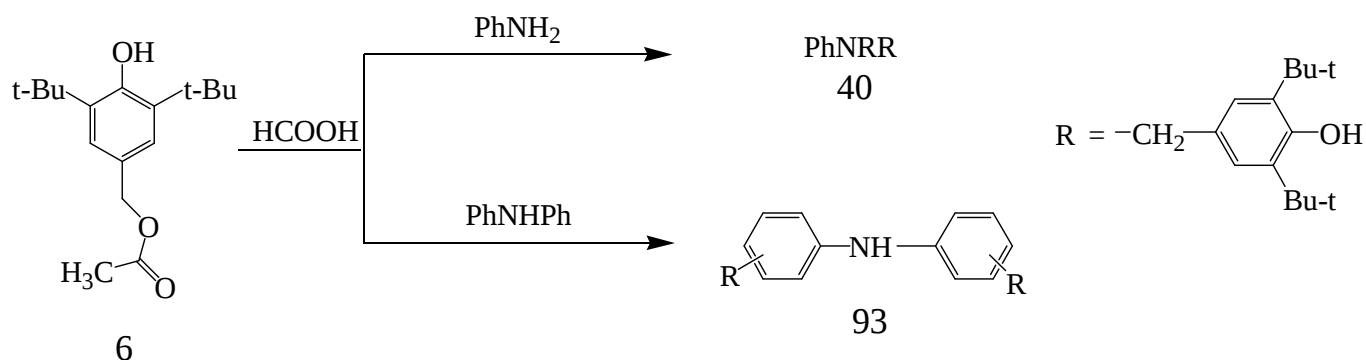
для генерирования бензильного карбкатиона (**16**) в реакциях бензил-ацетата (**6**) с ароматическими углеводородами.

Так, при полуторачасовом нагревании до 50°C раствора бензил-ацетата (**6**) и мезитилена в смеси ацетона с муравьиной кислотой (1:1) из реакционной смеси с выходом 50% выделен 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)мезитилен (**22**). При использовании фильтрата в качестве растворителя для проведения следующей реакции выход этого стабилизатора возрастает до 80%.



Таким образом, применение муравьиной кислоты позволяет исключить использование минеральных кислотных катализаторов в процессах бензилирования ароматических соединений бензилацетатом (**6**). Следует отметить, что в растворе более слабой уксусной кислоты в отсутствие минеральных кислот эти процессы не протекают.

Еще одним преимуществом использования муравьиной кислоты оказалась возможность проведения реакций бензилирования ароматических аминов. В зависимости от соотношения реагентов можно получать продукты разной степени бензилирования.

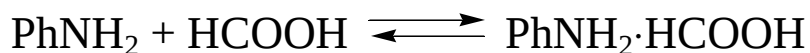


Соединение (**40**) выделено в индивидуальном виде и охарактеризовано методом спектроскопии ЯМР ^1H и элементного анализа. Строение смеси изомеров (**93**), являющихся продуктами С-бензилирования, установлено методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C изомеров (**93**) присутствуют сигналы метиленовых протонов $\text{Ar}-\underline{\text{CH}_2}-\text{Ar}$ и связанных с ними углеродных атомов в области 3,7-3,9 и 41,0 – 41,2 м.д. соответственно и отсутствуют сигналы метиленовых протонов $\text{Ar}-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}$ в области 4,5-5,0 м.д. и метиленовых углеродных атомов в области 50 м.д. в соответствующих спектрах. В ИК спектре изомеров (**93**) сохраняется полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям N-H связи (3400 см^{-1}).

Как видно из приведенных результатов, направление бензилирования ароматических аминов определяется их нуклеофильными свойствами. В молекуле дифениламина нуклеофильность атома азота очень мала, поэтому образующийся из бензилацетата (**6**) под действием кислоты карбокатион (**16**) атакует ароматические кольца этой молекулы, что приводит к получению продуктов С - бензилирования. Анилин, атом азота которого обладает более выраженными нуклеофильными свойствами, образует в реакции с соединением (**6**) продукты N - бензилирования. Как показано в разделе 3.1, к такому же результату приводит проведение реакции бензилацетата (**6**) с анилином в присутствии оснований, когда она протекает с образованием в качестве интермедиата 2,6-ди-трет-бутил-4-метилен-1-бензохинона (**7**).

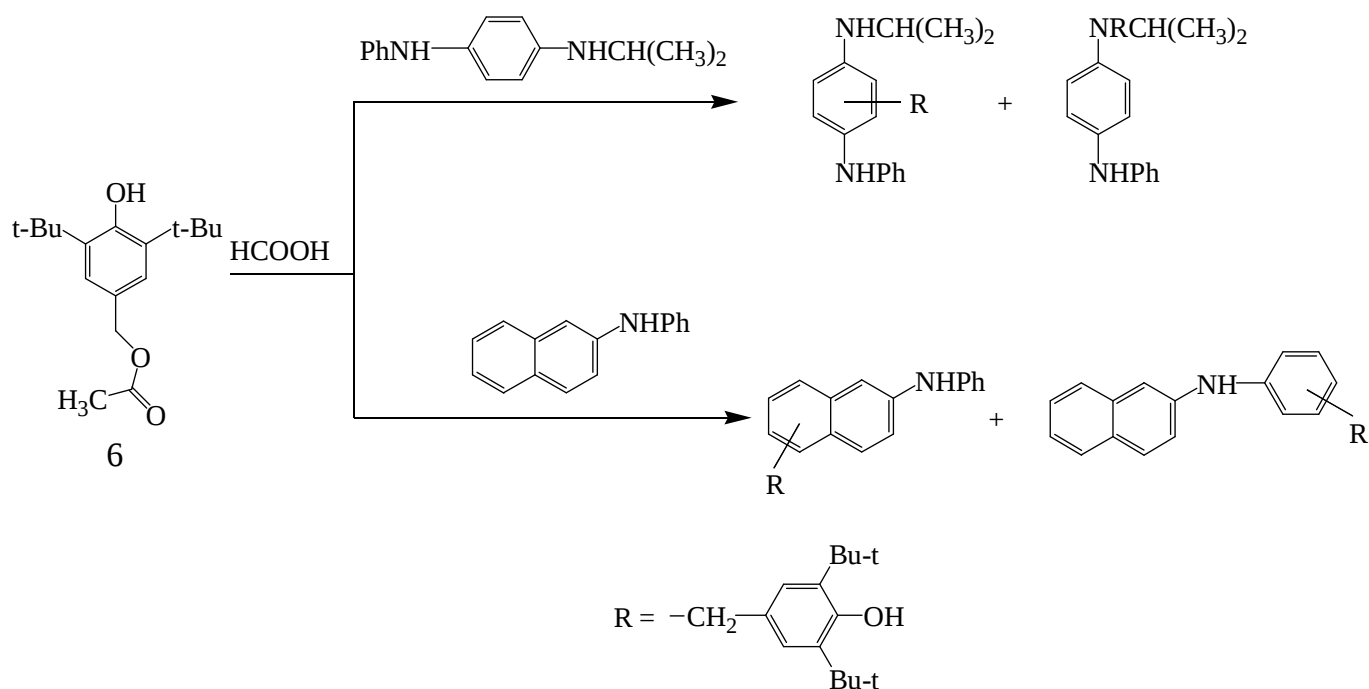
Тот факт, что такое сильное основание, как дибензиламин, легко образующий соли с кислотами, не взаимодействует с бензилацетатом (**6**) в муравьиной кислоте, указывает на то, что ароматические амины вступают в реакцию с соединением (**6**) в виде свободных оснований.

Поскольку солеобразование дезактивирует не только атомы азота, но и ароматические кольца этих соединений, протекание обсуждаемых реакций возможно вследствие наличия свободных аминов в системе: ароматический амин - муравьиная кислота.



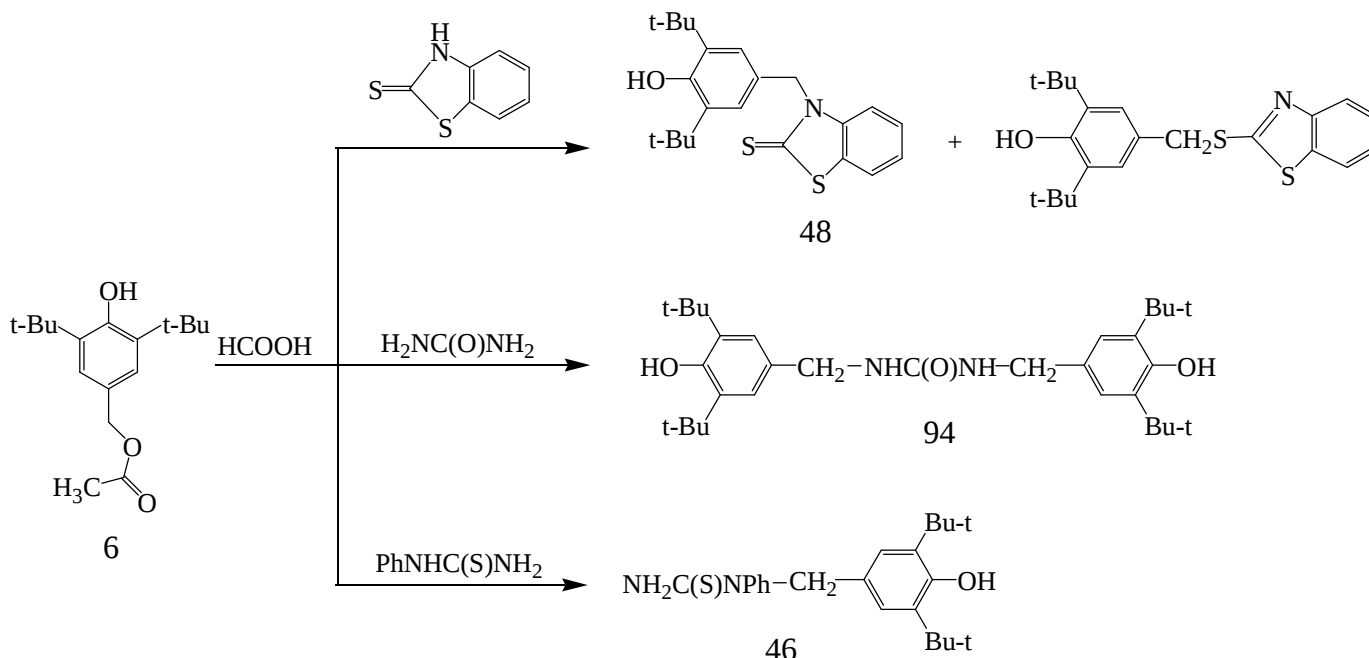
Как сказано выше, продукт (93) нельзя получить классическим методом в присутствии серной или хлорной кислот вследствие протекания окислительно - восстановительных процессов. В то же время введение пространственно затрудненных фенольных фрагментов в ароматические аминные стабилизаторы, широко применяемые в резиновых смесях, можно рассматривать как перспективный способ усовершенствования этих ингредиентов полимерных композиций на основе каучуков. Дело в том, что основным недостатком ароматических аминных антиоксидантов и антиозонантов для автомобильных шин, в частности N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамина (диафена ФП), является достаточно высокая диффузионная способность этих соединений и их унос с поверхности изделия. Это вызывает, с одной стороны, загрязнение окружающей среды канцерогенными веществами, а с другой - снижает эффективность их защитного действия. В связи с этим повышение молекулярной массы аминных стабилизаторов рассматривается как один из способов снижения их диффузионной способности и, следовательно, уменьшения загрязнения окружающей среды и продления защитного действия [99]. Кроме того, в системах, содержащих одновременно аминные и стерически затрудненные фенольные группы, возможны эффекты внутреннего синергизма [100].

Взаимодействие ароматических аминных стабилизаторов - фенил-β-нафтиламина (неозона Д) и N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамина с бензилацетатом (6) в муравьиной кислоте - приводит к образованию соответствующих смесей изомерных продуктов бензилирования:



В зависимости от соотношения исходных соединений можно получить продукты разной степени бензилирования.

Высокая бензилирующая активность системы бензилацетат (6) - муравьиная кислота позволяет вводить 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксibenзильные фрагменты в молекулы таких слабых оснований, как тиамины, мочевины и тиомочевины.



Приведенные на схеме продукты получаются с высоким выходом при непродолжительном нагреве реакционных смесей до 40-50°C.

Если продукты бензилирования тиомочевин и бензтиазол-2-тиона можно получить и в случае протекания реакции через промежуточное образование метиленхинона (7) (раздел 3.1), то взаимодействие бензилацетата (6) с мочевиной протекает только в условиях генерирования более электрофильного бензильного карбкатиона (16).

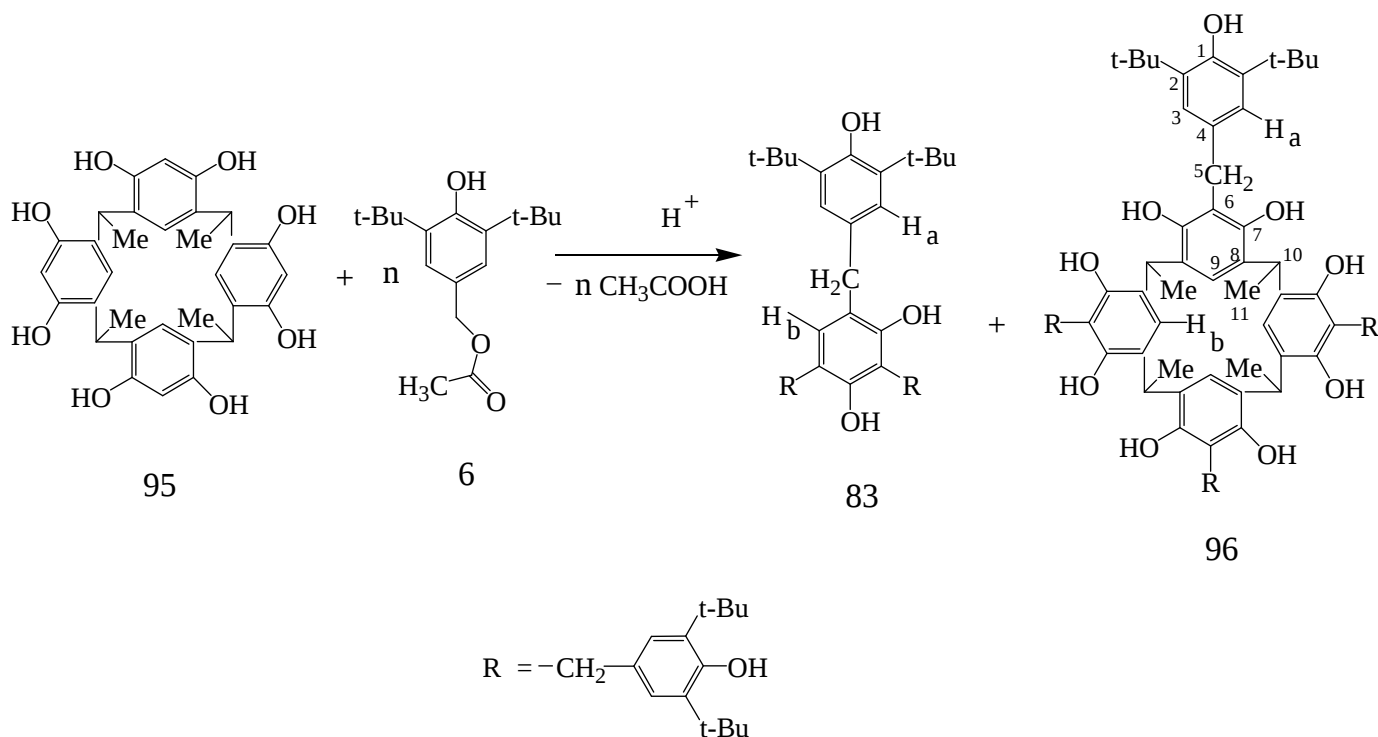
N-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)бензотиазол-2-тион (48) или агидол 70 разработан в КГТУ в качестве полифункционального стабилизатора полимерных материалов [101]. В описанном методе [102] его получения по реакции переаминирования 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилдиметиламина (4) бензтиазол-2-тионом требуется длительное кипячение реакционной смеси в ДМФА. Производные мочевины и тиомочевины, содержащие пространственно затрудненные фенольные фрагменты, также представляют практический интерес, поскольку находят применение в качестве стабилизирующих добавок к углеводородным топливам, маслам и полимерным материалам [103 - 106].

4.4. СИНТЕЗ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ

Проведенное в начале 90-х годов изучение антиокислительной активности каликс[4]резорцина (95) [107-109] и некоторых его производных [110, 111] показало возможность создания новой группы высокоэффективных стабилизаторов полимеров на основе каликсаренов. Было высказано предположение [108], что модификация каликс[4]резорцинов по ароматическим кольцам должна привести к повышению их эффективности. В этом плане введение пространственно затрудненных фенольных фрагментов в ароматические кольца каликс[4]резорцинов может оказаться перспективным методом повышения их антиокислительной активности. Каликсареновая матрица предоставляет широкие возможности для получения на ее основе полифункциональных стабилизаторов, способных ингибировать термоокислительную деструкцию полимеров по различным механизмам (акцептирование алкильных и пероксидных радикалов, безрадикальное разрушение гидропероксидов, дезактивация металлов переменной валентности и др.). С другой стороны, она позволяет получать стаби-

лизаторы с различным сочетанием полярных и неполярных структурных фрагментов (ГЛБ – гидрофильно – липофильным балансом). Таким образом, стабилизаторы на основе каликсаренов должны сочетать в себе преимущества полифункциональных стабилизаторов, способных действовать по различным механизмам, и олигомерных стабилизаторов, характеризующихся повышенной совместимостью с полимерами, поскольку каликсарены также можно рассматривать как нековалентно связанные олигомеры.

Реакция каликс[4]резорцина (**95**) с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетатом (**6**) в присутствии хлорной кислоты протекает с образованием реакционной смеси, содержащей 70% 2,4,6-трис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)резорцина (**83**) и 30% 4,6,10,12,16,18,-22,24-октагидрокси-5,11,17,19-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)-2,8,14,20-тетраметилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаена (**96**).



Применение муравьиной кислоты позволяет повысить содержание каликсарена (**96**) в реакционной смеси до 70%.

Строение выделенных из реакционной смеси продуктов (**83**) и (**96**) доказано методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, а также встречным синтезом соединения (**83**) из резорцина и бензилацетата (**6**). Соедине-

ние (**96**) имеет хорошо разрешенный спектр ЯМР ^1H , в котором квартет метинового протона находится в области 4,5 м.д., т.е. там же, где и квартет метинового протона тетраметилкаликс[4]резорцина (**95**), имеющего по данным РСА конформацию «конус» [112, 113]. Известно, что изменение конформации «конус» на «1,3-альтернант» в фенольных каликсаренах приводит к смещению сигнала мостиковых метиленовых протонов на ~ 1 м.д. в область слабого поля. В 2D ROESY спектре соединения (**96**) присутствуют только тривиальные кросс-пики $\text{H}_a \leftrightarrow \text{t-Bu}$, $\text{OH} \leftrightarrow \text{t-Bu}$ (рис.20), что также подтверждает реализацию конформации «конус».

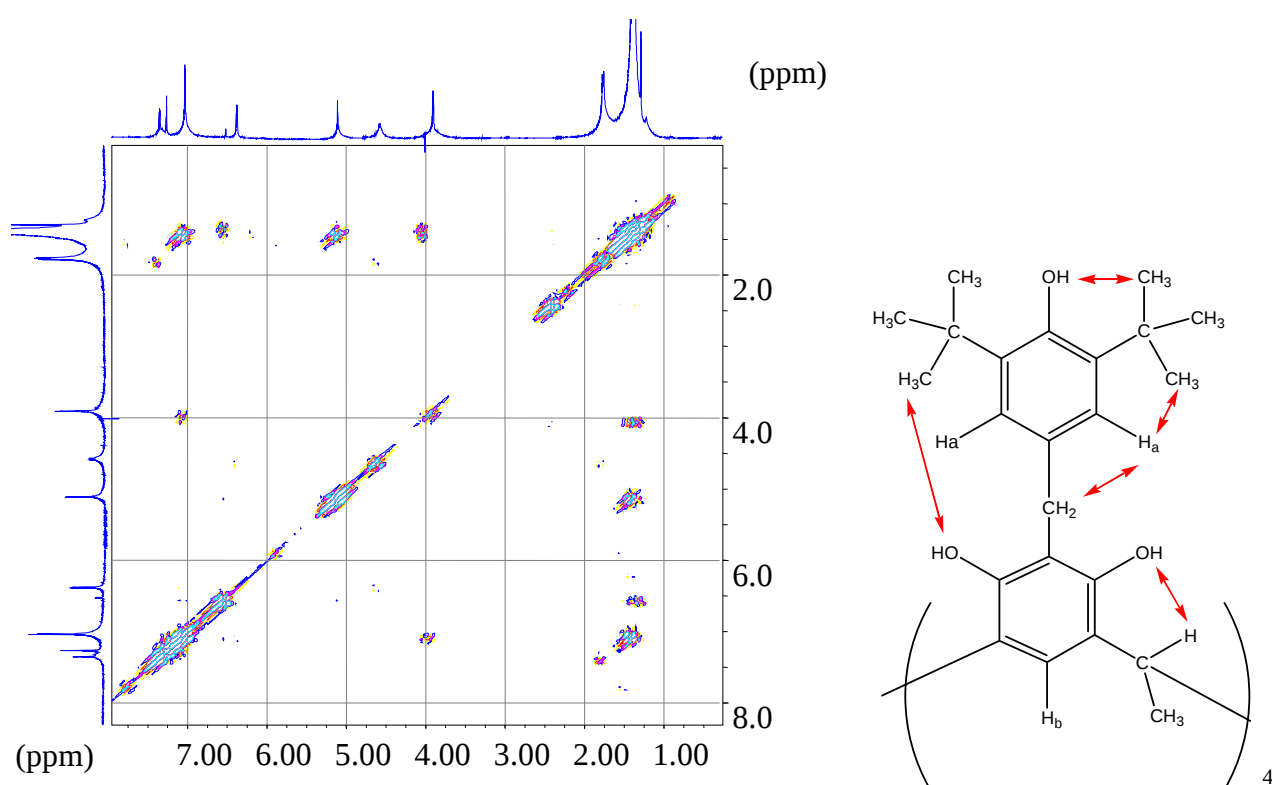


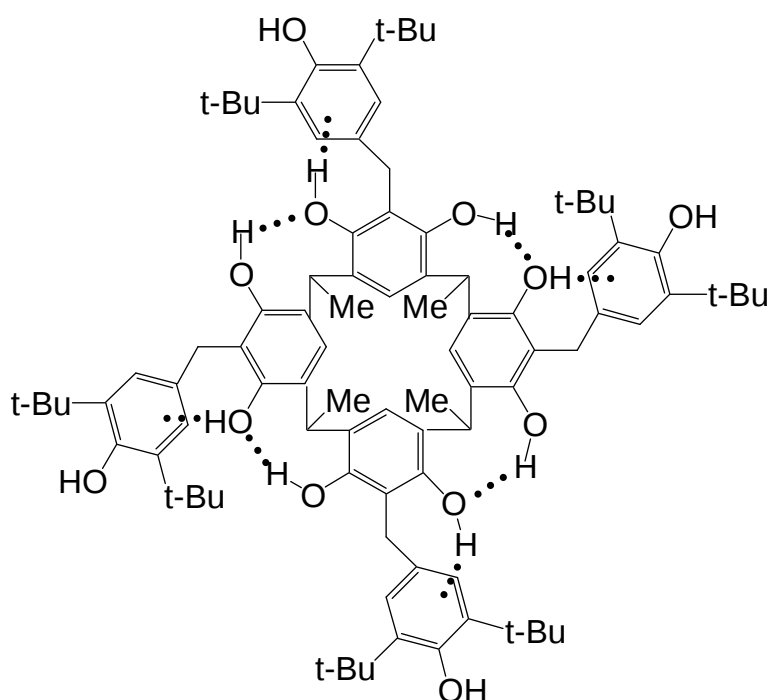
Рис. 20. Спектр 2D ROESY соединения (**96**)

Кроме того, анализ области валентных колебаний гидроксильных групп в ИК спектрах каликсарена (**96**) позволил сделать определенные заключения о характере внутримолекулярных водородных связей (ВВС) и, следовательно, о надмолекулярном строении этого соединения.

В спектре кристаллического образца соединения (**96**) валентные колебания гидроксильных групп (ν_{OH}) проявляются в виде двух полос поглощения: узкой с максимумом 3642 см^{-1} и широкой несимметрич-

ной – 3437 см^{-1} . В спектрах раствора каликсарена (**96**) в CCl_4 положение основных полос ν_{OH} практически не меняется, но между ними появляется слабый максимум при 3593 см^{-1} . При переходе от спектра кристаллического образца к спектрам растворов наблюдается изменение соотношения пиковых интенсивностей полос 3642 и 3437 см^{-1} в пользу высокочастотной составляющей. Отношение пиковых интенсивностей D_{3642}/D_{3437} возрастает от 0,7 для кристаллов до 1,02 для растворов. При разбавлении раствора вплоть до концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л спектральная картина в области валентных колебаний гидроксильных групп остается неизменной.

Сказанное позволяет отнести полосу 3642 см^{-1} к колебаниям свободной гидроксильной группы 2,6-ди-*трет*-бутилфенольного фрагмента, поскольку она наблюдается в области характерной для пространственно-затрудненных фенолов [114]. Поглощение в области 3433 см^{-1} следует приписать связанным ВВС резорцинольным гидроксильным каликс[4]резорцинольного остова [115]. Слабый пик 3595 см^{-1} соответствует поглощению гидроксильных групп каликс[4]резорцинольного остова, которые участвуют в «псевдокооперативных» ВВС верхнего обода в качестве акцептора протона («псевдосвободные» гидроксилы [116]) и могут образовывать своими протонами дополнительные ВВС с π -электронами близ расположенных бензольных колец [116].



Рост относительной интенсивности полосы свободных ν_{OH} , наблюдаемый в спектрах соединения (96) при переходе кристалл – раствор, является косвенным свидетельством того, что часть ди-*трет*-бутилфенольных гидроксильных групп в твердой фазе участвуют в межмолекулярных водородных связях (МВС), разрывающихся при растворении вещества. Поглощение связанных МВС ν_{OH} в спектрах кристаллов может маскироваться под контуром широкой полосы 3446 см^{-1} .

Отсутствие в спектрах разбавленных растворов соединения (96) в CCl_4 (вплоть до $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) полосы свободных ОН групп резорцинольного остова, которую по аналогии с резорцином и данными [117] для каликсаренов следует ожидать в области $3616 - 3620\text{ см}^{-1}$, свидетельствует о сохранении в молекулах (I) как в кристалле, так и в растворе вышеописанных ВВС по верхнему ободу каликс[4]резорцинольного кольца, т.е. преимущественной конформации "конус". Очевидно, что в случае "альтернативных" форм в спектре раствора, наряду со связанными ОН-группами, должны наблюдаться и полосы свободных гидроксильных групп, как это показано в работе [117] для каликсаренов. Сложный структурированный контур полосы 3433 см^{-1} (в CCl_4) свидетельствует об асимметрии "конуса", что может быть следствием наличия в молекуле объемных *трет*-бутильных заместителей.

Следует отметить, что образование соединения (83) в реакции каликсарена (95) с бензилацетатом (6) оказалось неожиданным, так как такое направление реакции является первым примером распада каликс[4]резорцинового цикла под действием электрофильного реагента в мягких условиях. Поскольку в двойной системе: каликсарен (95) - хлорная или муравьиная кислота расщепления макроцикла не происходит, можно предположить, что образование соединения (83) является результатом исчерпывающего бензилирования каликсаренов (95) и/или (96) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильным карбокатионом (16), генерируемым в условиях реакции. Действительно, при выдерживании в течение суток ацетонового раствора соединений (96) и (6) в соотношении 1:8 в присутствии хлорной кислоты в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси практически исчезают сигналы каликсарена (96) (CDCl_3), δ , м.д.: 1,77 д (12H, Me, $^3J_{\text{HH}}$ 7,0 Гц), 4,60 к (4H, CH, $^3J_{\text{HH}}$ 7,0 Гц), 6,34 с (8H, OH) и появляются сигналы соединения (83): 3,80 с

(4H, CH₂), 3,92 с (2H, CH₂), 4,85 с (2H, OH), 6,93 с (1H, ArH). Аналогичный процесс протекает в разбавленных растворах соединений (**96**) и (**6**) в муравьиной кислоте.

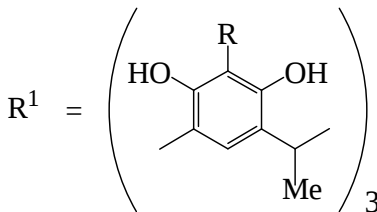
Таблица 6

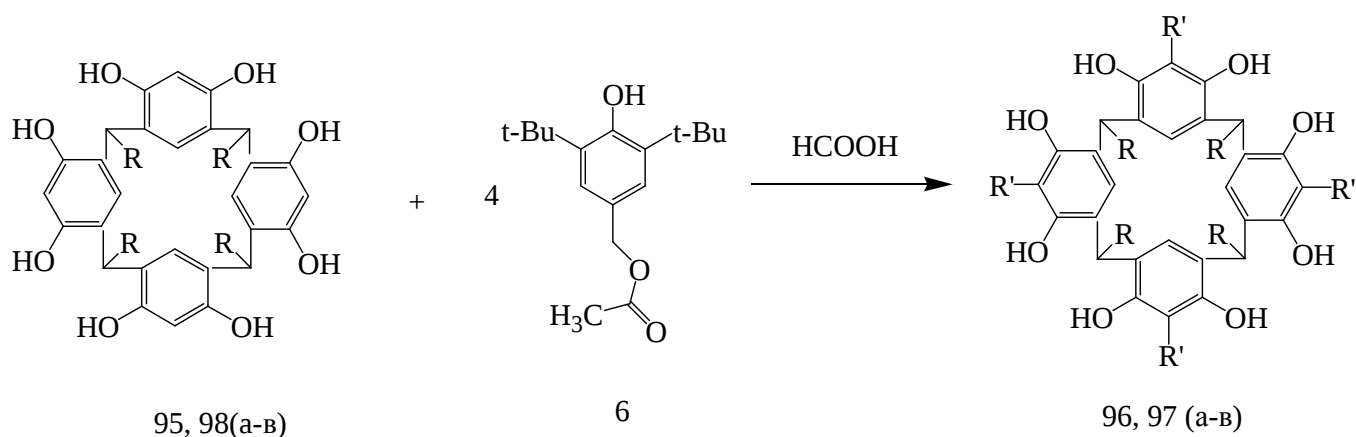
Спектры ЯМР ¹H продуктов взаимодействия каликсарена (**95**) с бензилацетатом (**6**), δ, м.д., J, Гц

Соединение	Растворитель	CMe ₃	Me	CH ₂	CH	OH	H _a	H _b	³ J _{HH}
83	CDCl ₃	1,42 с		3,80 с; 3,92 с		4,85 с; 5,09 с; 5,16 с	7,12 с	6,93 с	
96	CDCl ₃	1,39 с	1,77 д	3,89 с	4,60 к	5,08 с; 6,34 с	7,00 с	7,33 с	7,0
96	Ацетон-d ₆	1,37 с	1,73 д	3,89 с	4,60 к	5,72 с; 7,88 с	7,18 с	7,52 с	7,0

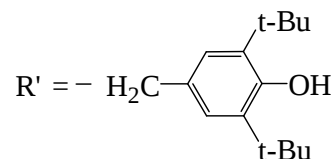
Процесс разрушения каликсаренового цикла - исчезновение дублета метильных протонов при 1,74 м.д. и квартета метинового протона при 4,60 м.д., наблюдается и при хранении в течение нескольких дней раствора каликсарена (**96**) в муравьиной кислоте в отсутствие бензилацетата (**6**). В этом случае процесс протекает медленнее.

Таким образом, можно сделать заключение, что образование продукта (**83**) в реакции каликсарена (**95**) с бензилацетатом (**6**) может происходить в результате расщепления каликсаренового кольца соединения (**96**) под действием электрофилов: бензильного карбкатиона (**16**) и кислотного катализатора. Такая неустойчивость к действию электрофилов в мягких условиях является, по-видимому, свойством резорциновых систем. Поскольку известно, что реакции алкилирования фенолов протекают через промежуточное образование хинолидных структур [1], высокую чувствительность резорцинольных систем к действию электрофилов можно объяснить повышенной устойчивостью этих структур за счет стабилизирующего эффекта второй гидроксильной группы. Это может приводить к обратимости реакций алкилирования резорцинов уже при комнатной температуре (см. раздел 3.3) и к образованию бензилированного резорцина (**83**) в обсуждаемой реакции.

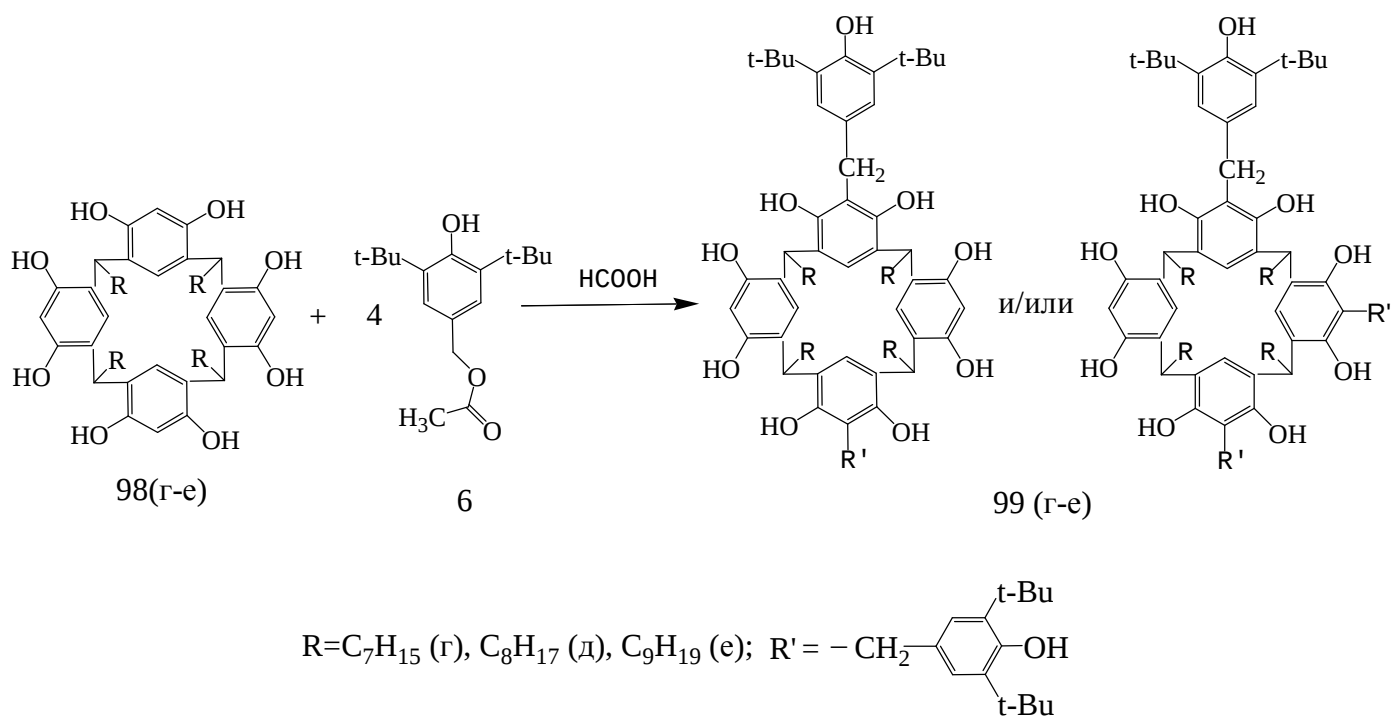




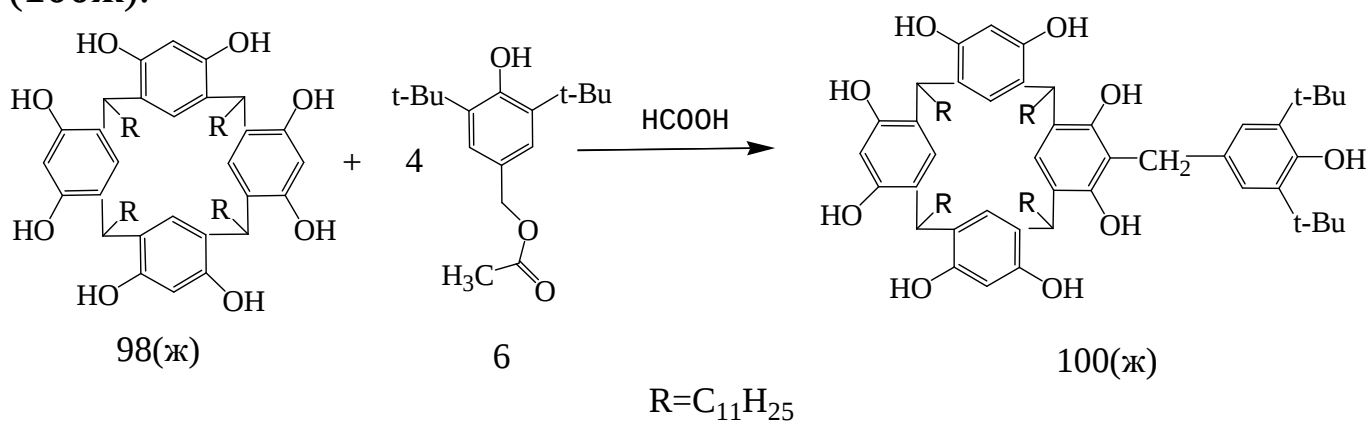
$\text{R} = \text{CH}_3$ (95, 96), C_2H_5 (98a, 97a), C_3H_7 (98b, 97b), C_5H_{11} (98c, 97c)



Дальнейшее изучение реакции бензилирования в ряду каликс[4]резорцинов показало, что количество вводимых 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильных групп существенным образом зависит от природы алкильного заместителя на нижнем «ободке» каликсареновой матрицы. Взаимодействие каликсаренов, содержащих на нижнем «ободке» молекулы гептильные, октильные и нонильные фрагменты, с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетатом (**6**) в присутствии муравьиной кислоты приводит к образованию соединений, содержащих только две 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильные группы. Строение и состав соединений (**99г-е**) доказаны данными ИК-, ЯМР ^1H -, ЯМР ^{13}C -спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.



При переходе к каликс[4]резорцину (**98ж**), содержащему на нижнем «ободе» молекулы ундецильный фрагмент, в качестве единственного продукта в реакции с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетатом (**6**) образуется монобензилированный каликсарен (**100ж**).



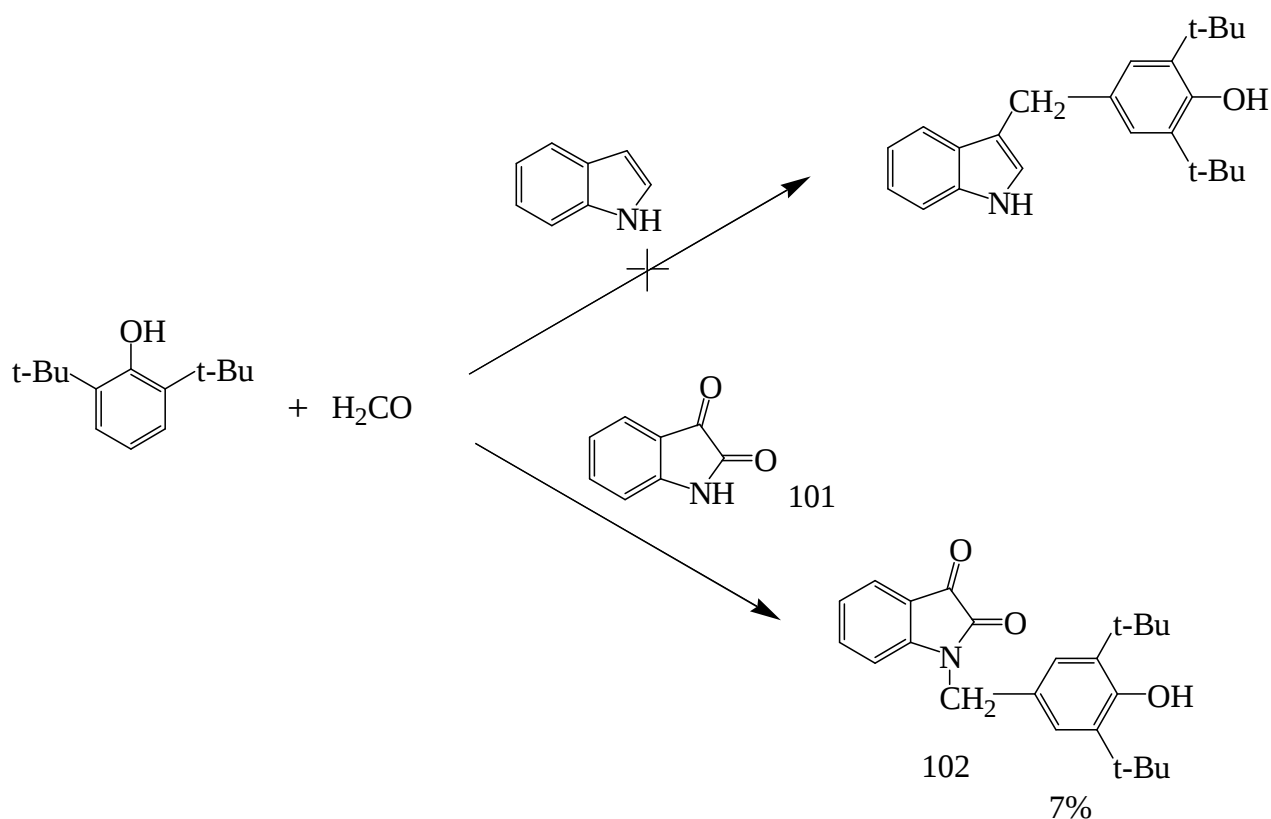
Следует отметить, что в последних случаях реакция бензилирования не сопровождается процессом раскрытия макроцикла.

5. СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ИНДОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

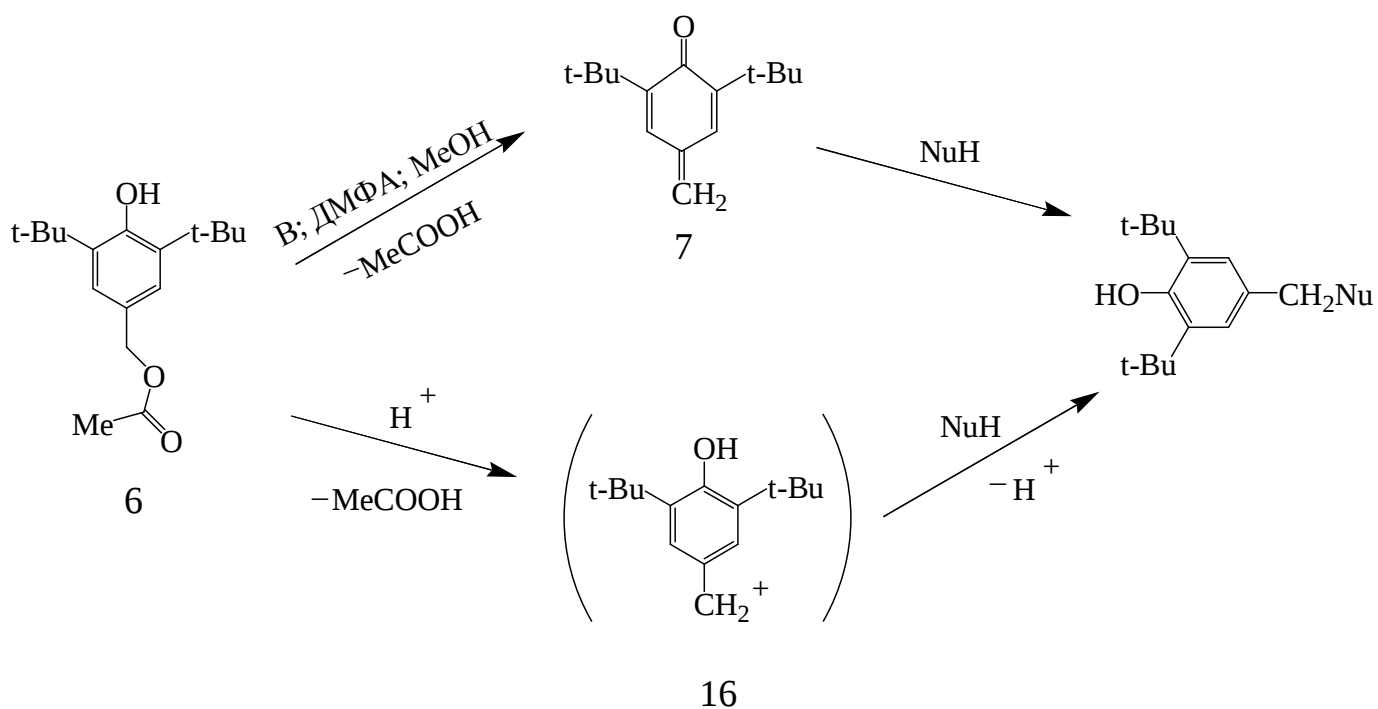
Производные индола известны как стабилизаторы полимерных материалов и органических сред. В частности, 2-арилиндола являются эффективными стабилизаторами поливинилхлорида и его сополимеров против действия тепла и УФ-света [118], а изатин и его производные – анилы и гидразоны – обладают высокой ингибирующей активностью в полимерах и смазочных маслах, эксплуатируемых при высоких температурах [119]. Функционализация производных индола путем введения в молекулы фрагментов стерически затрудненного фенола позволяет получать полифункциональные стабилизаторы, содержащие комбинации нескольких реакционных центров, способных ингибировать свободно радикальные цепные окислительные процессы.

С другой стороны, некоторые производные индола – замещенные изатины, и в частности N-метил-β-тиосемикарбазон изатина, являются известными лекарственными препаратами [119]. Пространственно-затрудненные фенолы также являются компонентами ряда лекарственных препаратов [1]. Поэтому их совместные производные представляют интерес в плане изучения их биологической активности.

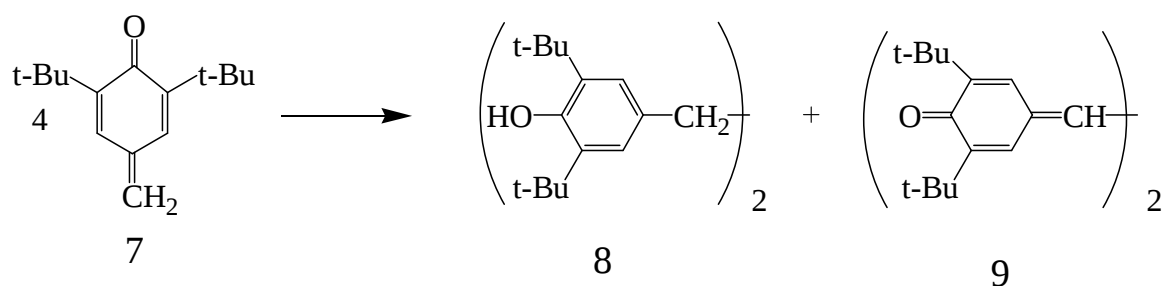
Попытки провести конденсацию индола и изатина (**101**) с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом с помощью формалина не увенчались успехом [120]. В реакции с индолом как в нейтральной среде, так и в присутствии кислотного катализатора из реакционной смеси выделены маслообразные продукты конденсации индола. При 15-часовом кипячении спиртового раствора изатина с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом и формалином по данным спектроскопии ЯМР ^1H N-3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзизатин (**102**) образуется лишь в незначительном количестве (7%).



Как показано выше, применение бензилацетата (**6**) для введения 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных фрагментов в различные соединения основано на генерировании из него реакционноспособных интермедиатов – 2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинона (**7**) и бензильного карбокатиона (**16**):

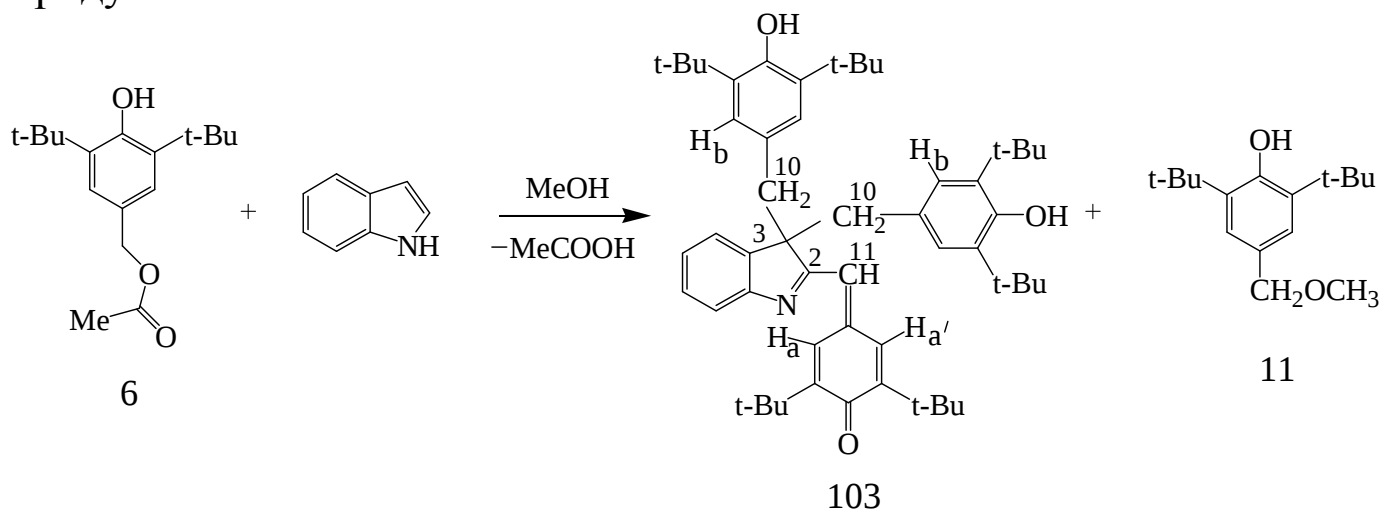


Склонность индола к полимеризационным процессам в кислой среде [121] препятствует получению продукта его взаимодействия с бензилацетатом (6) через бензильный карбокатион (16). Также не увенчались успехом все попытки получить продукт конденсации индола с бензилацетатом (6) в присутствии оснований и в растворах диполярных апротонных растворителей. По-видимому, вследствие низкой основности ($pK_a -2,4$ [122]) и, следовательно, нуклеофильности индол не обладает достаточной реакционной способностью по отношению к метиленхинону (7). Для сравнения – pK_a анилина или тиомочевины, хорошо конденсирующиеся с бензилацетатом в указанных условиях, составляет 4,58 [123] и -0,18 [124] соответственно. При указанных способах генерирования метиленхинона (7) основными компонентами получаемой реакционной смеси являются продукты побочных превращений метиленхинона (7) – соединения (8) и (9) и не прореагировавший индол.



Как показано выше (раздел 2.1), генерирование метиленхинона (7) из бензилацетата (6) в растворе простейших спиртов позволяет регулировать содержание интермедиата (7) изменением концентрации и температуры раствора. Увеличение концентрации раствора снижает равновесную концентрацию метиленхинона (7) и, следовательно, позволяет уменьшить интенсивность протекания процесса его димеризации и диспропорционирования по вышеприведенной схеме. Действительно, при перемешивании в течение 24 часов при температуре 50°C 0,025 молярного раствора бензилацетата (6) и индола (в соотношении 3 моля / 1 моль соответственно) в метаноле, из реакционной смеси дробной кристаллизацией с 15%-процентным выходом по индолу выделен (4-[3,3-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-3Н-индол-2-илметиле]-2,6-ди-трет-бутил-циклогекса-2,5-диенон) (103), а также эфир (11) с 20%-процентным выходом по бензилацетату (6).

Смолистый остаток по данным спектроскопии ЯМР ^1H содержит 10% эфира (**11**), следы индола и продукта (**103**) и неидентифицированные продукты.



Состав и строение соединения (**103**) доказаны методами рентгеноструктурного анализа, одно- и двумерной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C проводилось с учетом данных 2 D спектров HMBC и HSQC растворов соединения (**103**) в CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, C_6D_6 .

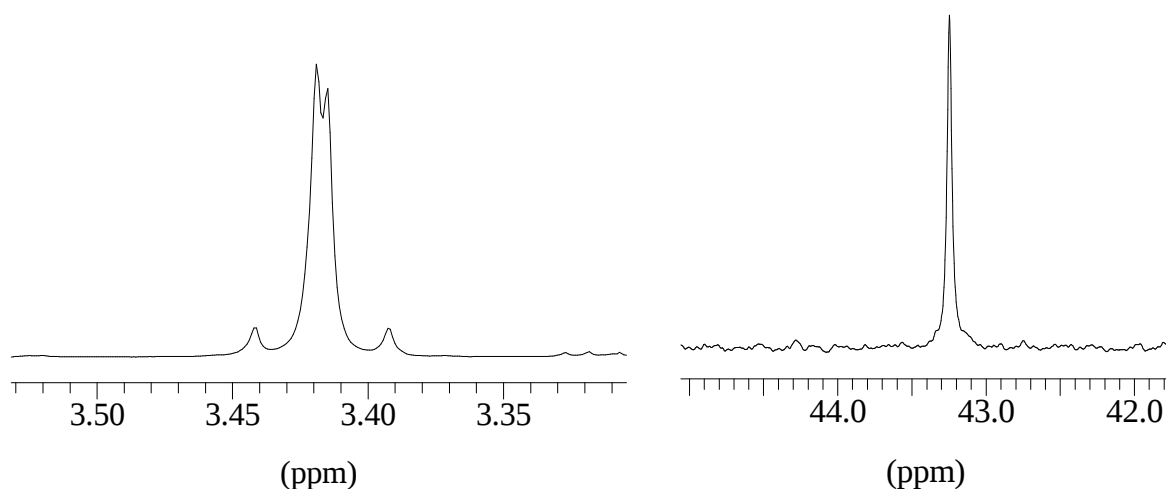


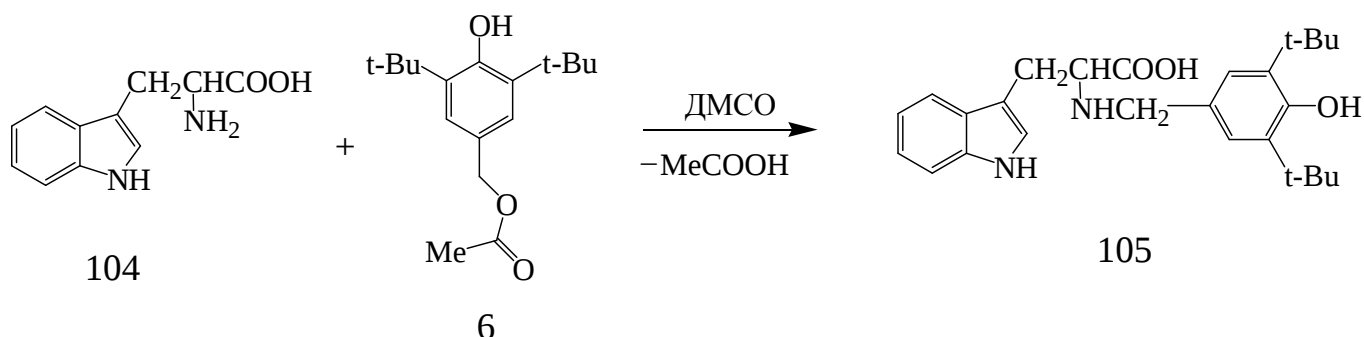
Рис. 21. Фрагменты спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединения (**103**). Ацетон- d_6

На положение метиленихиноидного фрагмента во втором (у $\text{C}2$ -атома), а не в третьем (у $\text{C}3$ -атома) положении пятичленного гетероцикла соединения (**103**) указывает эквивалентность двух метилено-

вых групп ArCH_2 -фрагментов в спектрах ЯМР ^1H [одна АВ-система (рис. 21)] и ^{13}C (синглет, 43,2 м.д.) и отсутствие кросс-пиков $\text{H}_{\text{метиновый}} \leftrightarrow \text{C10}$ и $\text{H}_{\text{метиленовые}} \leftrightarrow \text{C11}$, а также отсутствие кросс-пиков $\text{H}_{\text{a,a}} \leftrightarrow \text{C3}$ при наличии кросс-пиков $\text{H}_b \leftrightarrow \text{C3}$ в 2 D спектрах НМВС.

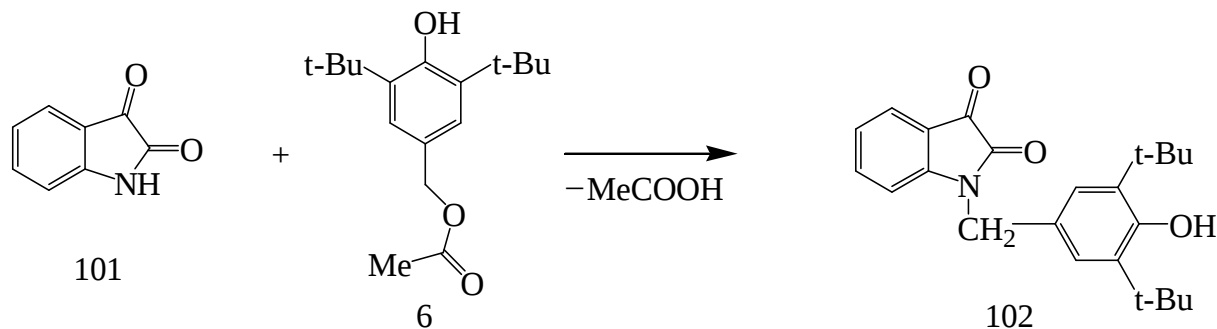
Таким образом, в метаноле происходит исчерпывающее бензилирование индола, сопровождающееся окислением одного из пространственно-затрудненных фенольных фрагментов.

Триптофан (**104**), обладающий более выраженными нуклеофильными свойствами $\{\text{pK}_a(\text{NH}_2) 2,38$ [122, Т.5, С.5] $\}$ по сравнению с индолом, реагирует с бензилацетатом (**6**) в растворе ДМСО в мягких условиях с образованием моно-бензильного производного (**105**):



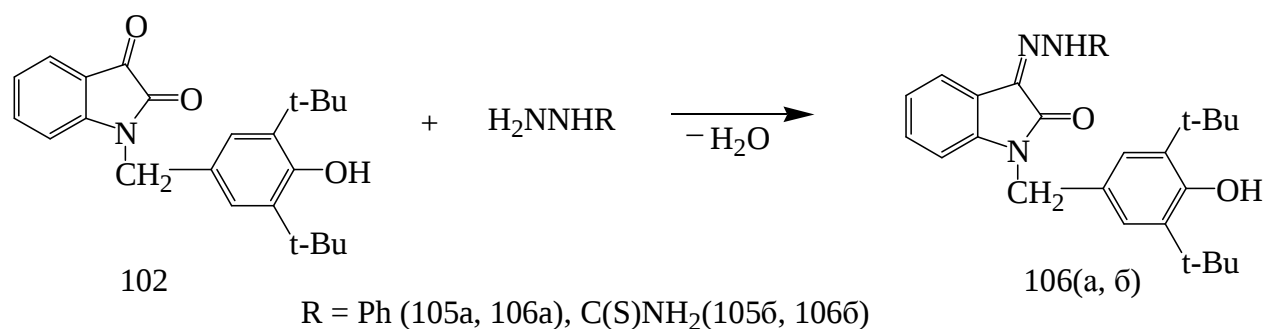
Строение соединения (**105**) доказано методами одно- и двумерной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Наличие кросс-пиков между сигналами протонов Ar-CH_2 – групп и метиновым углеродом и соответственно между метиновым протоном и метиленовым углеродом Ar-CH_2 – группы в 2D-спектре НМВС однозначно указывает на положение пространственно-затрудненного фенольного фрагмента в молекуле (**105**).

Так же достаточно легко протекает и, реакция изатина (**101**) с бензилацетатом (**6**) с образованием соединения (**102**). В этом случае активацию бензилацетата (**6**) можно проводить как диполярными апротонными растворителями (ДМСО), так и кислотными агентами.



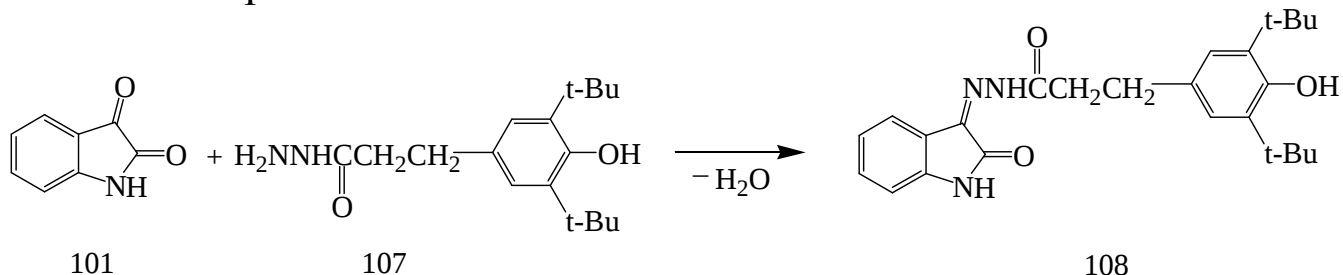
Поскольку нуклеофильные свойства аминогруппы в изатине (**101**) еще менее выражены, чем в индоле, можно предположить, что его реакция с метиленхиноном (**6**) в растворе ДМСО начинается с протонирования карбонильной группы метиленхинона (**6**) кислым NH-протоном. Как известно бензилацетат (**6**) в растворе диполярных апротонных растворителей легко взаимодействует с сероводородом [125].

Замещенный изатин (**102**) является удобным промежуточным продуктом для получения соответствующих гидразонов и тиосемикарбазонов, представляющих интерес в качестве полифункциональных стабилизаторов, а также для изучения их физиологической активности.



Обратный порядок синтеза соединений (**106a,b**) – получение фенилгидразона или тиосемикарбазона изатина на первой стадии и их взаимодействие с бензилацетатом (**6**) на второй – приводит к образованию смеси продуктов различной степени бензилирования независимо от способа активации бензилацетата (**6**) [120].

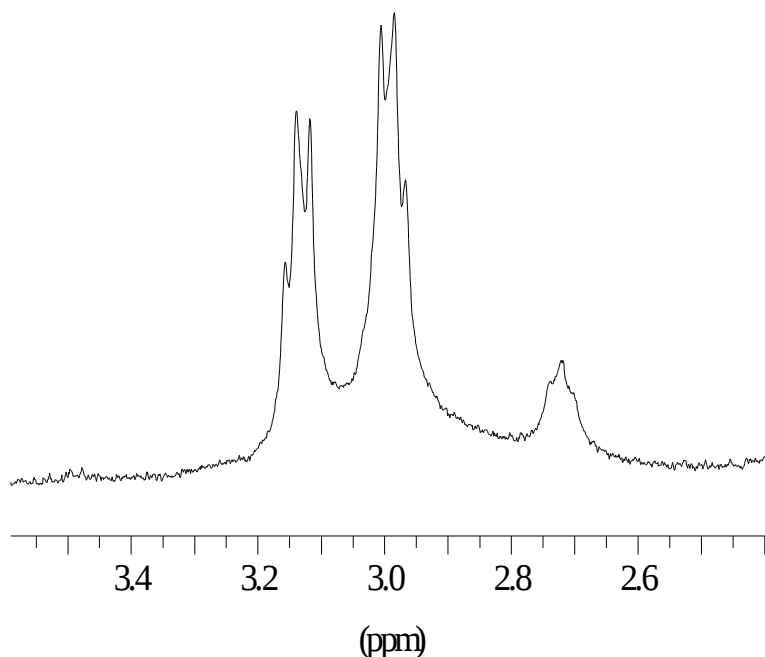
Реакция изатина с ацилгидразином (**107**), содержащим пространственно-затрудненный фенольный фрагмент, приводит к образованию ацетилгидразона (**108**), обладающего, как и соединения (**106a**) и (**106b**), одновременно свойствами ловушки пероксидных радикалов и комплексообразователя.



Ацетилгидразон (**108**) кристаллизуется в виде двух форм (**108a**) и (**108b**), характеризующихся одинаковым элементным анализом, но различающихся растворимостью, температурой плавления, имеющих различную RF в тонкослойной хроматографии.

Для ацетилгидразонов характерна пространственная изомерия, обусловленная заторможенным вращением вокруг связей C-N и N-N, а также геометрическая изомерия Z/E при двойной связи C=N [126]. Можно предположить, что две полученные кристаллические формы являются Z и E изомерами, каждый из которых существует в растворе в виде смеси пространственных изомеров, обусловленных заторможенным вращением вокруг связей C-N и N-N. На это указывает зависимость положения сигналов NH протонов в спектрах ЯМР ^1H от концентрации раствора и полярности растворителя (табл. 7), также наличие двух триплетов метиленовых протонов соседних с карбонильной группой, соответствующих *цис*- (3,155 м.д.) и *транс*- (2,738 м.д.) (рис. 22) [127] расположению β -(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенил)этильного радикала относительно связи C-N ацетилгидразона (**108b**).

Рис. 22. Фрагмент спектра ЯМР ^1H соединения (**108b**). CDCl_3 , 400МГц



Положение сигналов NH-протонов в спектрах ЯМР¹H соединения
(108a)

Растворитель	Хим. сдвиг NH-протонов, δ , м.д.	
	NH _{алкил}	NH _{индол}
CDCl ₃ , разбавленный раствор	7,810	12,400
CDCl ₃ , насыщенный раствор	7,880	9,400
DMCO-d ₆	10,738	11,008

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛАЦЕТАТА

Приведенные данные свидетельствуют о том, что 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетат (**6**) является универсальным бензилирующим агентом, позволяющим эффективно вводить пространственно затрудненные фенольные фрагменты в молекулы различных соединений. Универсальность бензилацетата (**6**) заключается в том, что он является одинаково активным предшественником как бензильного карбкатиона (**16**), так и метиленхинона (**7**) в отличие, например, от 3,5- ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилдиметиламина (**4**), который не может быть использован в кислотнo-катализируемых реакциях бензилирования ароматических соединений, поскольку образует устойчивые при низких температурах соли. Это позволяет получать с помощью бензилацетата (**6**) пространственно затрудненные фенольные производные как ароматических, так и различных нуклеофильных соединений.

В качестве предшественника 2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинона (**7**) в реакциях с нуклеофилами бензилацетат (**6**) имеет явное преимущество по сравнению с другими бензилирующими агентами, в том числе 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензиловым спиртом (**2**), его метиловым эфиром (**11**), а также промышленно доступным в России 3,5- ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилдиметиламином (**4**). Благодаря наличию хорошей уходящей ацетатной группы, реакции бензилацетата (**6**) с N-, S-, C- и O- нуклеофилами протекают уже при комнатной температуре. Для осуществления аналогичных превраще-

ний с участием соединений (2), (4), (11) необходим продолжительный нагрев реакционных смесей до 100°C и выше [5, 25, 128].

По реакционной способности в реакциях с нуклеофилами бензилацетат (6) сравним с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилгалогенидами (1) - активными, но малодоступными для промышленного применения реагентами, реакции которых, например, с аминами также протекают при простом смешении [1. С.24].

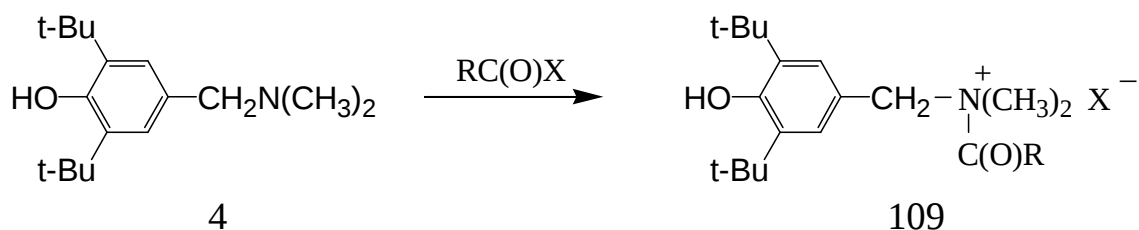
С нуклеофилами, являющимися более слабыми основаниями, чем алифатические амины, бензиловый спирт (2), его метиловый эфир (11) и бензилацетат (6) в инертных растворителях и в отсутствие основных добавок не взаимодействуют. Бензиламин (4) способен вступать в реакции переаминирования с такими слабыми основаниями, как ароматические амины и амиды карбоновых кислот. При этом в ходе длительного нагревания до 120-180°C образуются, как правило, лишь монобензильные производные ароматических аминов, часто с небольшим выходом. Так, например, выход продукта N-бензилирования дифениламина не превышает 10% [68].

Несомненным преимуществом бензилацетата (6) в сравнении с вышеназванными бензилирующими агентами является возможность увеличения его реакционной способности по отношению к слабоосновным нуклеофилам. Выше описаны методы, позволяющие получать при температуре 20 - 50°C с высоким выходом бензильные производные ароматических аминов, фенилгидразина, амидов, гидразидов и тиамидов карбоновых кислот, индола, содержащие пространственно затрудненные фенольные фрагменты. Эти методы основаны на генерировании в мягких условиях реакционноспособных частиц из бензилацетата (6) в результате процессов его кислотной диссоциации под действием оснований и диполярных апротонных растворителей или ионизации по механизму алкильного расщепления в растворах простейших спиртов и муравьиной кислоты. Набор этих методов позволяет, в частности, управлять образованием промежуточного метиленхинона (7), его концентрацией, что создает возможность селективного проведения процессов бензилирования.

Активность бензинового спирта (2), его простых эфиров и бензиламина (4) в реакциях с нуклеофилами поддается такому управлению в значительно меньшей степени. Известно, например, что добавление

щелочей и щелочных металлов позволяет получать при длительном нагревании выше 100°C продукты бензилирования С-нуклеофилов под действием основания Манниха (4) [25]. В то же время соединения (2), (4) и (11) не реагируют с анилином в метаноле или в диполярных апротонных растворителях. В присутствии триэтиламина соединения (2) и (11) также не образуют продуктов бензилирования анилина, а с основанием Манниха (4) этот процесс в мягких условиях протекает очень медленно.

Следует отметить, что в литературе описан способ повышения бензилирующей активности основания Манниха (4) в реакциях с С- и S- нуклеофилами за счет предварительного образования высоко реакционноспособных ациламмонийных солей (109) при взаимодействии с галогенангидридами карбоновых кислот [129, 130]:



Однако этот метод имеет, по-видимому, лабораторное значение вследствие сложности работы с галогенангидридами (высокая химическая агрессивность) и необходимости применения обезвоженных растворителей.

Бензилацетат (6) имеет преимущества перед бензиловым спиртом (2) и его эфирами и в процессе бензилирования ароматических соединений. К ним, в частности, можно отнести значительно меньшее количество необходимого кислотного катализатора и возможность проведения реакций при близкой к комнатной температуре. Соединение (4), как уже говорилось, вообще не может быть использовано в этих реакциях.

Применение муравьиной кислоты позволяет с высоким выходом получать продукты бензилирования ароматических соединений, в частности мезитилена, бензилацетатом (6) в отсутствие токсичных минеральных кислот. При этом менее активные бензилирующие агенты, такие как эфир бензилового спирта (11), образуют в этих условиях трудноразделимую смесь моно-, ди- и, в меньшей степени,

три-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильных) производных мезитилена.

Под действием бензилацетата (6) в муравьиной кислоте удастся получать продукты С-бензилирования ароматических аминов, а также вводить пространственно затрудненные фенольные фрагменты в молекулы амидов и тиамидов карбоновых кислот, что невозможно сделать в присутствии сильных минеральных кислот (серной или хлорной) вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов. Указанные продукты представляют большой интерес как стабилизаторы полимерных материалов.

Полученные результаты, учитывая доступность бензилацетата (6) и его несомненные преимущества по сравнению с другими бензилирующими агентами, закладывают основу для разработки гибких технологий производства большого круга фенольных стабилизаторов.

6. АССОЦИАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЯДУ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение надмолекулярной организации реагентов является одним из основных направлений современной химии, поскольку пространенность, а следовательно, и значимость ассоциатов и кластеров существенно больше, чем представлялось до недавнего времени [131]. Важную роль, в частности, играют процессы комплексообразования и молекулярной организации в управлении химическими процессами, их молекулярными механизмами.

Считается, что пространственно затрудненные фенолы в этом плане не представляют особого интереса, поскольку вследствие своего строения имеют ограниченные возможности для реализации таких процессов. Известно лишь, что пространственно затрудненные фенолы способны к ассоциации с небольшими молекулами протон-акцепторных растворителей. Так, энергия водородной связи 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с ДМФА равна 13,4 кДж/моль, а с ДМСО – 17,6 кДж/моль [63]. Тем не менее, как показано в разделе 2.2, такие ассоциативные процессы могут оказывать существенное влияние на реакционную способность пространственно затрудненных фенолов, в частности, при осуществлении основного катализа реакций этих соединений. Более того, как было недавно установлено, соединения ряда пространственно затрудненных фенолов могут образовывать самоассоциаты за счет межмолекулярных водородных связей между стерически затрудненным гидроксильным и протон-акцепторным заместителем в *пара*-положении [132].

6.1. СТРУКТУРА И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-ФЕНИЛ-N-(3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИ-БЕНЗИЛ)ТИОМОЧЕВИНЫ

Рентгеноструктурное исследование монокристалла N-фенил-N-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)тиомочевина (**46**) [133] показало, что, несмотря на наличие объемных заместителей при атоме

азота N1, тиомочевинный фрагмент этого соединения остается плоским в пределах 0.008(4) Å (рис.23).

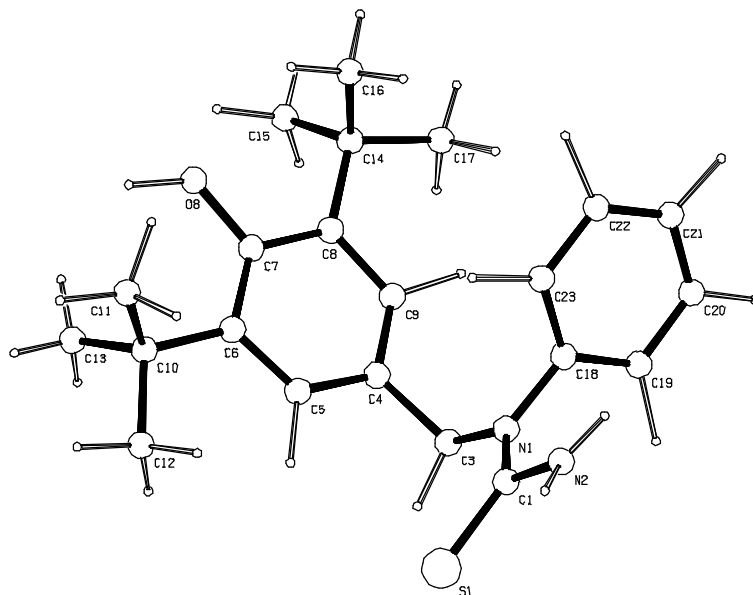


Рис. 23. Геометрия молекулы (46) в кристалле

Фенильный заместитель при атоме азота практически полностью выведен из сопряжения с тиомочевинным фрагментом - двугранный угол между их плоскостями составляет $71,5(2)^\circ$. Основные геометрические параметры структуры (46) приведены в работе [133]. Молекулы (46) в кристалле связаны водородной связью O-H...S типа. Цепочка водородно-связанных молекул расположена вдоль оси OX (рис. 24) При этом аминогруппа попадает между *трет*-бутильными заместителями соседней молекулы и стерически блокируется ими. С другой стороны NH₂-группа блокируется фенильным заместителем при атоме азота. Таким образом, отсутствие водородных связей с участием NH₂-группы в кристалле (46) может объясняться ее экранированием.

Следует отметить, что исследованные методом рентгеноструктурного анализа тиомочевины, такие как 1-тиокарбамоилимидазолидин-2-тион [134] и N,N-диметилтиомочевины [135], имеют плоскую конформацию, стабилизированную внутримолекулярными водородными связями N-H...S типа в тиомочевинном фрагменте.

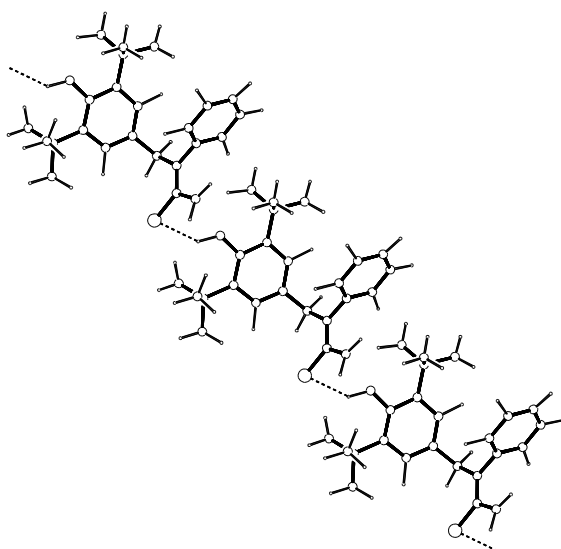


Рис. 24. Система водородных связей, образуемых тиомочевойной (46) в кристалле

Отсутствие водородных связей с участием аминогруппы в кристалле (46) не исключает образования их в растворах этого соединения. Для выяснения этого вопроса были проведены исследования ИК спектров соединения (46). Сопоставление ИК-спектров кристаллического образца тиомочевинной (46) со спектрами ее растворов выявляет ряд характерных различий (см. табл. 8). Так, вместо сильного поглощения сложной формы с максимумами 3510 и 3390 см^{-1} , наблюдаемого в спектрах твердого образца, при переходе к разбавленным растворам (46) в CCl_4 и в CHCl_3 регистрируются по три четких, изолированных достаточно интенсивных полосы: 3644; 3522; 3399 (в CCl_4) и 3639; 3515; 3393 см^{-1} (в CHCl_3). Очевидно, что высокочастотный пик в каждой триаде следует отнести к колебаниям свободных ОН групп ($\nu_{\text{ОН}} \text{своб.}$), а два других - к колебаниям NH_2 групп $\nu_{\text{ас}}$ и $\nu_{\text{с}}$ соответственно [114, 136, 137]. В таком случае, несимметричный сложный контур с максимумом 3510 см^{-1} в спектре твердого вещества можно рассматривать как результат наложения колебаний $\nu_{\text{ас}}$ (NH_2) и $\nu_{\text{ОН}}$. Действительно, при разложении обсуждаемая полоса имеет две составляющие: 3510 и 3432 см^{-1} . Кроме того, в спектре концентрированного раствора (46) в CHCl_3 ($3 \cdot 10^{-1}$ моль/л) наряду с полосой 3639 см^{-1} ($\nu_{\text{ОН}} \text{своб.}$) регистрируется пик 3446 см^{-1} , который исчезает при дальнейшем разбавлении, что дает основание для его отнесения к ассоциированным ОН группам ($\nu_{\text{ОН}} \text{связ.}$). Следует отметить, что час-

тоты ν_{as} и ν_s (NH_2), как для твердого вещества, так и для растворов, хорошо удовлетворяют соотношению Пураника для тиамидов [138]: $\nu_s = 1,1214 \nu_{as} - 542,5$, свидетельствуя в пользу сделанного отнесения.

Таблица 8

Частоты (см^{-1}) характеристичных колебаний и относительные интенсивности полос поглощения N-фенил-N'-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил) тиомочевины (**46**)

Среда	ν_{OH} своб.	ν_{OH} МВС	$\nu_{as}\text{NH}_2$	$\nu_s\text{NH}_2$	δNH_2	$\nu\text{C}=\text{S}$
KBr	пл. 3632 о.	3432 ср. ^а	3510 с. ^а	3390 с.	1580 с.	1108 с.
CCl_4 ^б	сл. 3644 с.	-	3522 с.	3399 с.	-	-
CHCl_3 ^в	3639 ср.	3446 сл.	3515 ср.	3393 ср.	1585 о.с.	1161 с.
	$\Delta\nu_{\text{OH}} = 212$ (193)					$\Delta\nu_{\text{C}=\text{S}} = 53$

Примечания. а) результат разложения экспериментальной несимметричной полосы с максимумом 3510 см^{-1} ; б) $c_{(46)}$ $1\text{--}6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в) $c_{(46)}$ $2 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^{-1}$ моль/л

Сопоставление спектров свидетельствует о наличии в кристаллах МВС О-Н...S типа, на что указывает существенное смещение полос ν_{OH} и $\nu\text{C}=\text{S}$ при фазовом переходе кристалл – раствор в CCl_4 . Изменения частот колебаний аминогруппы NH_2 (ν_{as} , ν_s , δ) при этом незначительны и могут быть обусловлены неспецифическими взаимодействиями. Таким образом, ИК- спектральные данные для тиомочевины (**46**) согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа и указывают на образование МВС $\text{OH}\cdots\text{S}=\text{C}$. Первичная тиаамидная группа этого соединения остается при этом свободной.

6.2. СТРУКТУРА И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-(3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛ)-ТИОМОЧЕВИНЫ

В ИК спектрах N-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)тиомочевины (45) при переходе от кристаллической фазы к растворам в CCl_4 и в CHCl_3 наблюдаются следующие изменения. Полоса ν_{OH} своб. претерпевает небольшой высокочастотный сдвиг на 32 см^{-1} (в CCl_4). Полосы ν_{as} и ν_{s} (NH_2) смещаются при этом на 62 и 122 см^{-1} соответственно. Еще больший эффект при переходе от кристаллов к раствору наблюдается на полосе вторичной тиамидной группы - $\Delta\nu \text{ NH}$ и составляет 256 см^{-1} (в CCl_4). Существенный низкочастотный сдвиг на 49 см^{-1} в спектре раствора тиомочевины (45) в CHCl_3 испытывают и деформационные колебания δNH . Все это дает основание заключить, что в образовании межмолекулярных водородных связей участвуют протоны первичной и вторичной тиамидных групп соединения (45).

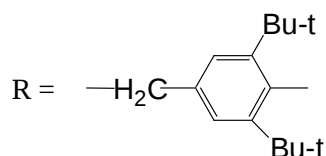
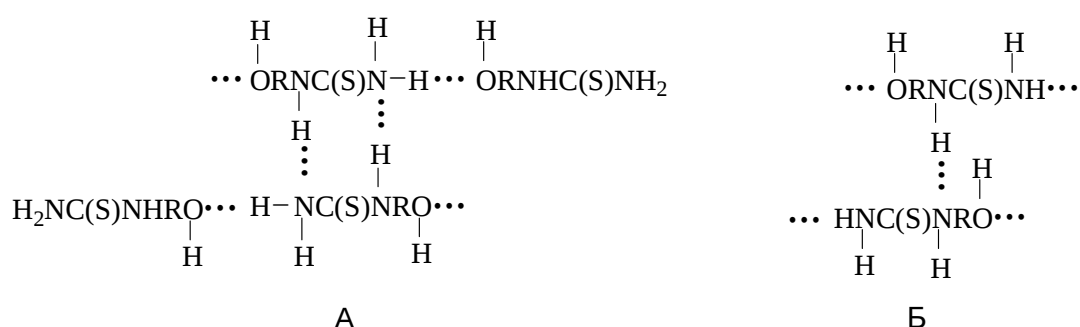
Таблица 9

Частоты (см^{-1}) характеристичных колебаний и относительные интенсивности полос поглощения N-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил) тиомочевины (45)

Среда	ν_{OH} своб.	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2^{\text{a}}$	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2^{\text{a}}$	$\nu\text{NH}^{\text{б}}$	δNH_2	δCNH	$\nu\text{C}=\text{S}$
KBr	3632 о.сл. <u>3610 с.</u>	3453 с.	3286 с.	3191 с.	1602 с.	1560 с.	1154 с.
$\text{CCl}_4^{\text{б}}$	3642 с.	3515 с.	3408 с.	3447/3430 ср.	-	-	-
$\text{CHCl}_3^{\text{г}}$	3637 с.	3513 ср.	3401 с.	3434/342 2ср.	1603 с.	1511 с.	1157 с.
	$\Delta\nu = 32$ (27)	$\Delta\nu = 62$	$\Delta\nu = 122$	$\Delta\nu = 256$		$\Delta\delta = -49$	

Примечания: а) частоты νNH_2 подчиняются соотношению Пураника для тиамидов [143]; б) дублетность полосы νNH может быть следствием конформационной неоднородности молекул (45), например, *s-cis* – *s-trans* изомерии во фрагменте $\text{NH}-\text{C}=\text{S}$; в) $c_{(45)}$ $1\text{-}6\cdot 10^{-4}$ моль/л; г) $c_{(45)}$ $3\cdot 10^{-2}$ моль/л

Поскольку тиокарбонильная группа, судя по отсутствию смещения полосы $\nu\text{C}=\text{S}$ при фазовом переходе кристалл – раствор, индифферентна к Н-связыванию, наиболее вероятными протоноакцепторными партнерами являются атомы N и O. Принимая во внимание величину сдвигов $\Delta\nu$ тиаамидных групп [114], можно предположить, что вторичные NH группы образуют циклические димеры (А) или кооперативные водородные связи (Б), а первичные NH_2 группы - линейные пары с атомами кислорода гидроксильных групп, создавая сложную иерархию межмолекулярных водородных связей:



6.3. СТРУКТУРА И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N,N'-ДИ(3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛ)МОЧЕВИНЫ

Рентгеноструктурное исследование монокристалла [139] показало, что N,N'-ди(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)мочевина (**94**) кристаллизуется без участия сольватных молекул в образовании кристаллов. В асимметрической части элементарной ячейки находятся две независимые молекулы (А и В), каждая из которых находится в частном положении – на оси второго порядка (рис. 25). Оси второго порядка проходят через связи $\text{C}=\text{O}$. Следует отметить, что конформация двух независимых молекул (при том, что обе они имеют симметрию C_2) существенно различается, как это можно видеть из рис. 26. Конформация вдоль связи $\text{N}_2\text{-C}_3$ в молекуле А антиклиальная

(торсионный угол C1a-N2a-C3a-C4a равен $-153,8(3)^\circ$), а в молекуле В - ортогональная (торсионный угол C1b-N2b-C3b-C4b равен $96,3(4)^\circ$).

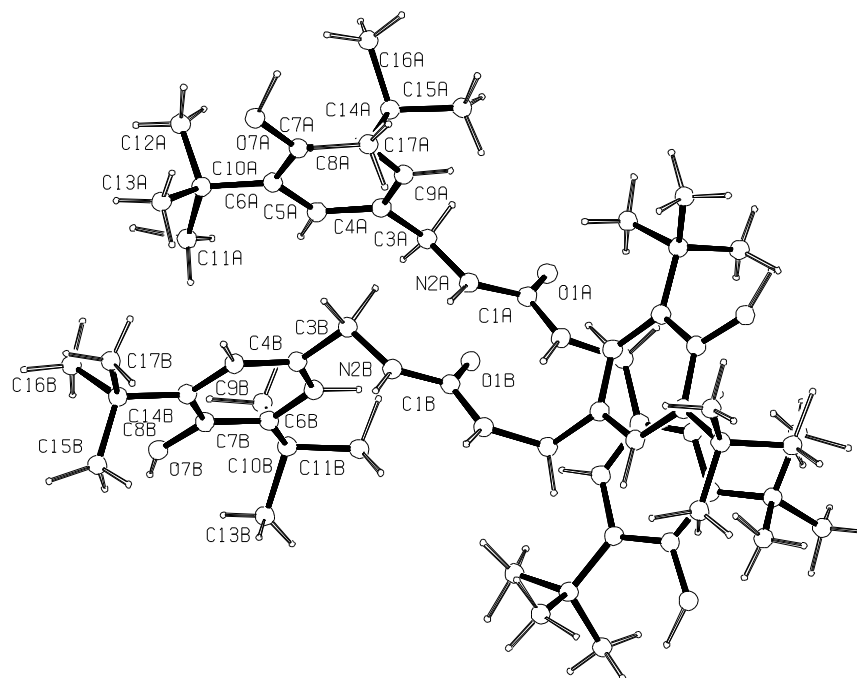


Рис. 25. Геометрия независимых молекул А и В соединения (**94**) в кристалле. Молекулы в частном положении на оси 2

Вдоль связей C3-C4 в обеих молекулах реализуется стерически предпочтительная скрещенная (шахматная) конформация, но торсионные углы по абсолютной величине различаются на $15-17^\circ$.

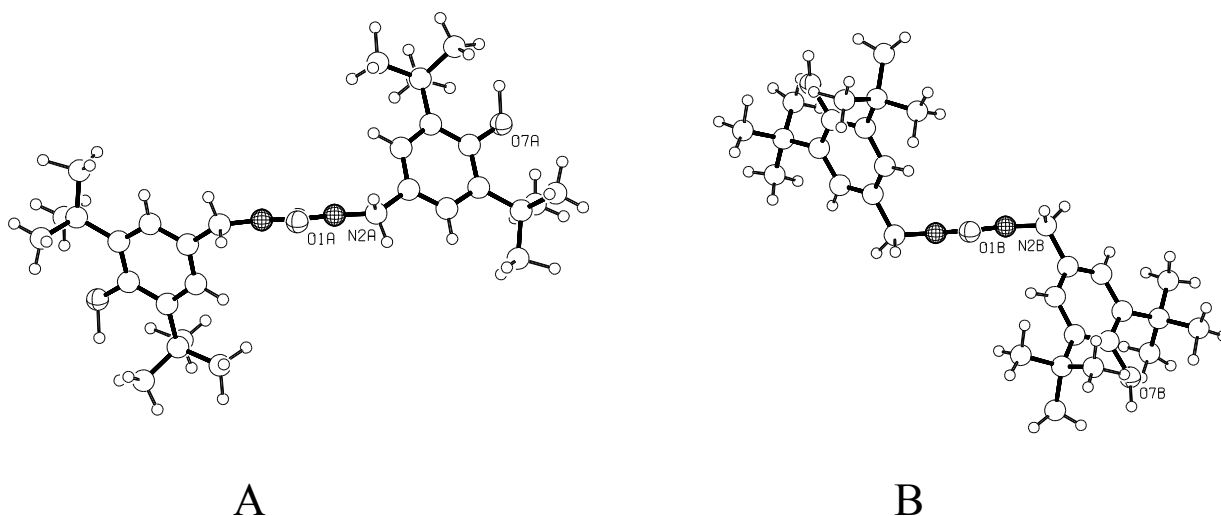


Рис. 26. Конформация молекул А и В в кристалле

Такая конформация молекул оказывается благоприятной для образования бифуркатной водородной связи N-H...O...H-N типа между молекулами А и В (обычно реализующейся в кристаллах симметрично замещенных мочевин), с параметрами: $d(\text{N2A}...\text{O1B})$ 2,938(4)Å, $d(\text{H2A}...\text{O1B})$ 1,99(2)Å, $\angle(\text{N2A-H2A}...\text{O1B})$ 142(1)° (вторая Н-связь образуется с протоном атома азота симметрически зависимой половины молекулы А, см. рис. 27). Аналогичная водородная связь, образованная N-H группами молекулы В, имеет следующие параметры: $d(\text{N2B}...\text{O1A}')$ 2,950(4)Å, $d(\text{H2B}...\text{O1A}')$ 2,03(2)Å, $\angle(\text{N2B-H2B-O1A}')$ 148(1)°, операция симметрии (x,1+y,z). В результате того, что каждая молекула принимает участие в таких водородных связях, как донор и акцептор, в кристалле образуется цепочка водородно-связанных молекул вдоль кристаллографической оси 0b (рис. 27). Именно из-за различия в конформации двух независимых молекул в этих цепочках молекулы оказываются достаточно компактно упакованы. Отметим, что гидроксильные атомы водорода мочевины (94) не образуют каких-либо водородных связей.

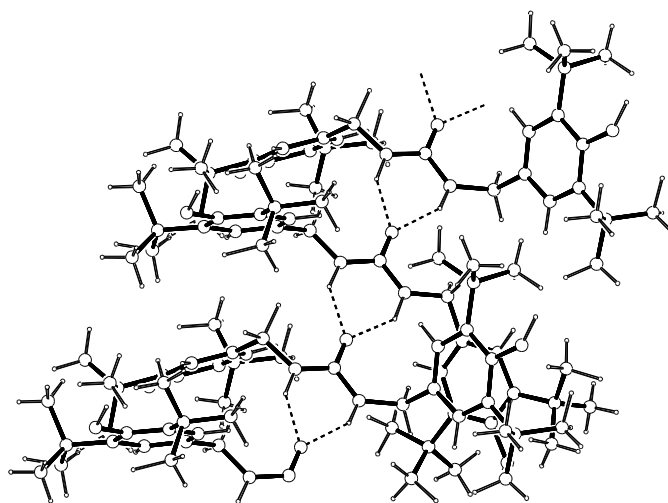


Рис. 27. Водородные связи в кристалле соединения (94) (показаны пунктиром)

Кристаллическая упаковка соединения (94) в целом представляет собой антипараллельную укладку описанных выше цепочек вдоль оси 0b (рис. 28). Наличие объемных заместителей является, по-видимому, причиной достаточно низкого коэффициента упаковки

молекул в кристалле – 65,3%, и наличия в нем полостей, потенциально доступных для молекул растворителя, с суммарным объемом 217 Å³ на элементарную ячейку.

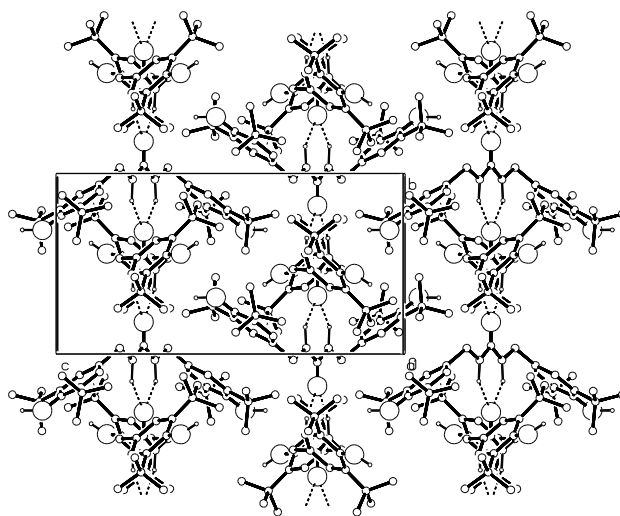


Рис. 28. Упаковка молекул соединения (94) в кристалле. Водородные связи показаны пунктиром

Наряду с РСА были исследованы ИК спектры соединения (94) [139]. Полоса поглощения ν_{OH} в ИК спектрах кристаллов и растворов мочевины (94) наблюдается в характерной для пространственно-затрудненных фенолов области свободных гидроксильных групп 3640 см⁻¹ [114, С.112] (см. табл. 10). Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на несвязанность гидроксильных групп, полоса ν_{OH} кристаллов соединения (94) как в N-масле, так и в просушенных от атмосферной влаги КВr таблетках является дублетной (рис. 29).

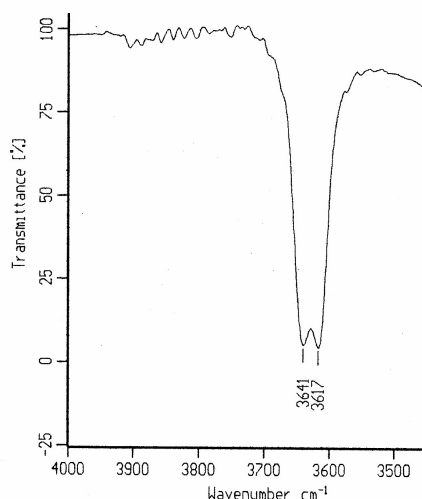


Рис. 29. Фрагмент ИК-спектра мочевины (94)

Поскольку в спектрах растворов мочевины (**94**) в CCl_4 и в CHCl_3 обсуждаемая полоса принимает форму симметричного синглета, можно заключить, что наблюдаемая для кристаллов картина является следствием особенностей кристаллической упаковки. Действительно, как показано выше, молекулы (**94**) присутствуют в кристалле в виде двух конформеров.

Таблица 10

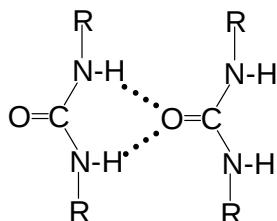
Частоты (см^{-1}) характеристичных колебаний и относительные интенсивности полос поглощения N,N'-ди-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)мочевины (**94**)

Среда	νOH своб.	νNH своб.	νNH MBC	Амид I (νCO)		Амид II (δCNH)	
				своб.	связ.	своб.	связ.
N-масло KBr	3640 с. / 3612 с	-	3336 с.	-	1626 с.	-	1574 с.
	3640 с. / 3617 с	-	3340 с.	-	1630 с.	пл. 1530 ср.	1577 с.
CCl_4^a CHCl_3 б	3645 с.	3446 с.	-	1688 с.	-	1520 с.	-
	3639 с.	3445 с.	пл. 3326 сл.	1662 с.	-	1528 с.	-
		$\Delta\nu \text{ NH} = 106 \text{ см}^{-1}$		$\Delta\nu \text{ CO} = 58 \text{ см}^{-1}$		$\Delta\delta \text{ CNH} = -57 \text{ см}^{-1}$ 1	

Примечания: а) $c_{(94)} 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) $c_{(94)} 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Как видно из табл. 10, при переходе от кристаллической фазы к растворам (в CCl_4) полосы νNH , амид I и амид II претерпевают сдвиги на 106, 58 и -57 см^{-1} соответственно, свидетельствующие об участии N-H и C=O связей в самоассоциации молекул соединения (**94**). Частота связанной полосы амид I находится у нижней границы приводимого в литературе интервала $1680\text{-}1630 \text{ см}^{-1}$ [140], что согласуется с бифуркатным характером водородной связи карбонила с двумя NH группами соседней молекулы. При этом в силу того, что две NH группы «делят» между собой один протоноакцептор, частота νNH

кристаллического образца соединения **(94)** – 3340 см^{-1} выше обычной области проявления Н-связанных *транс*- NH вторичных амидов (3300 см^{-1} [140]).



Таким образом, характер самоассоциации молекул тиомочевин **(45)**, **(46)** и мочевины **(94)** имеет существенные отличия.

6.4. СТРУКТУРА И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛАЦЕТАТА

Структура и межмолекулярные взаимодействия 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетата **(6)** были изучены методами рентгеноструктурного анализа, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии [141]. Геометрия молекулы **(6)** показана на рис. 30.

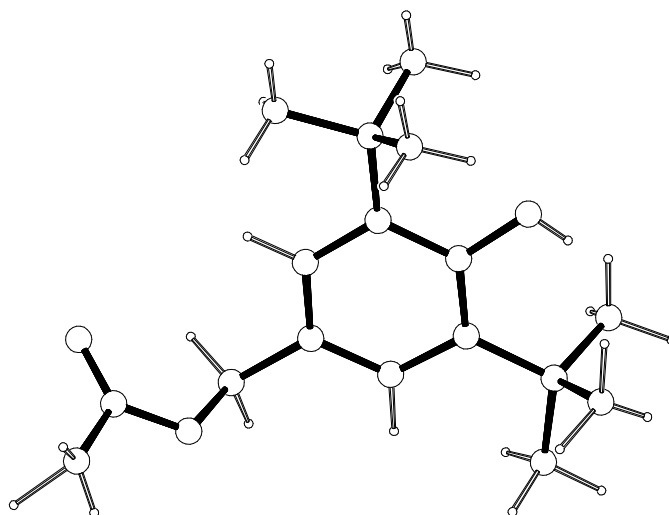


Рис. 30. Геометрия молекулы **(6)** в кристалле

Конформация *трет*-бутильных заместителей в молекуле **(6)** за-
слоненная (соответствующие торсионные углы не превышают 2°). В

результате гидроксильная группа, окруженная четырьмя метильными группами, максимально экранирована. Сложноэфирная группа почти перпендикулярна плоскости бензольного кольца – двугранный угол между их плоскостями $74,2(2)^\circ$. В результате становится возможной реализация межмолекулярной водородной связи $O-H...O=C$. Молекулы соединения (6) в кристалле за счет этой водородной связи образуют бесконечные цепочки (рис. 31).

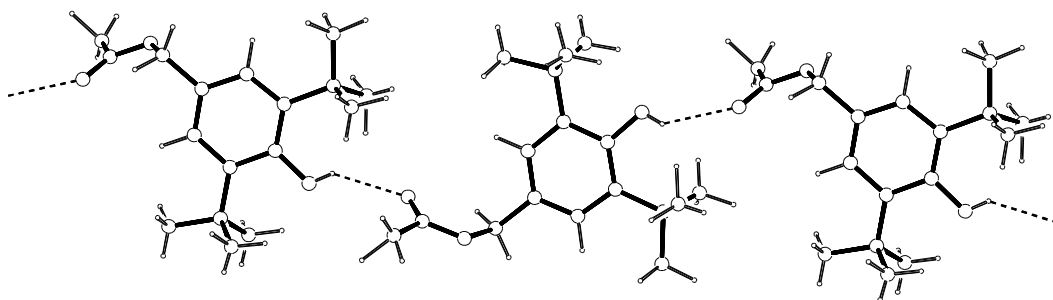


Рис. 31. Система водородных связей, образуемых бензилацетатом (6) в кристалле

Двугранный угол, образующийся между сложноэфирной группой и плоскостью бензольного кольца молекулы, связанной с ней водородной связью, равен $105,8(2)^\circ$. Длины связей и валентные углы в молекуле (6) обычные.

Кристаллическая структура соединения (6) кроме водородной связи определяется взаимодействиями $C-H...π$ -типа: имеются короткие межмолекулярные контакты между одним из протонов метиленового фрагмента и центром тяжести бензольного кольца. Таким образом, молекулы бензилацетата (6) образуют в кристалле слои, параллельные плоскости xz , в которых цепочки водородно-связанных молекул связаны между собой $C-H...π$ взаимодействиями.

Данные ИК спектроскопии для бензилацетата (6) согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. Сопоставление ИК спектров кристаллического образца соединения (6) со спектрами его растворов в CCl_4 свидетельствует об образовании межмолекулярных Н-связей в конденсированной фазе этого соединения (табл. 11).

Таблица 11

Частоты (см^{-1}) характеристичных колебаний полос поглощения бензилацетата (6)

Среда	ν (ОН своб.)	ν (ОН связ.)	ν (C=O)
Вазелиновое масло	-	3527	1720
CCl_4^a	3642	-	1740
	$\Delta\nu_{\text{ОН}} = 115$		$\Delta\nu_{\text{C=O}} = 12$

Примечание: а) $c_{(6)} \cdot 10^{-2}$ моль/л

Изучение процесса самоассоциации бензилацетата (6) в более концентрированных растворах было проведено методом ЯМР ^1H спектроскопии. При этом было установлено, что в растворах соединения (6) в CCl_4 с ростом концентрации сигнал протона гидроксильной группы смещается в область слабого поля (рис. 32), что является следствием самоассоциации молекул бензилацетата (6) посредством водородной связи [142].

Следует также отметить заметные изменения химических сдвигов метильных протонов соседних с карбонильной группой ($\Delta\delta_{\text{Me}}$ - 0,038 м.д., при точности измерения химического сдвига 0,002 м.д.), подтверждающие ее вовлечение в процесс ассоциации ($\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$). Характерным в этом плане является отсутствие концентрационной зависимости химического сдвига гидроксильной группы бензилацетата (6) в бензоле. Карбонильные группы молекул (6) в этом случае закрыты молекулами бензола {сигнал метильных протонов ацетатной группы бензилацетата (6) смещен вследствие «ароматического» эффекта [143, 144] в область сильного поля на 0,4 м.д.} и не образуют водородных связей с пространственно-затрудненными фенольными группами. Концентрационное изменение химического сдвига гидроксильной группы бензилацетата (6) отсутствует и в ацетонитриле- d_3 , а в ацетоне- d_6 указывает на ослабление водородной связи с ростом концентрации - наблюдается смещение в область сильного поля (рис. 32). Эти растворители сами образуют водородные связи с гидроксильными группами молекул бензилацетата (6), препятствуя их ассоциации.

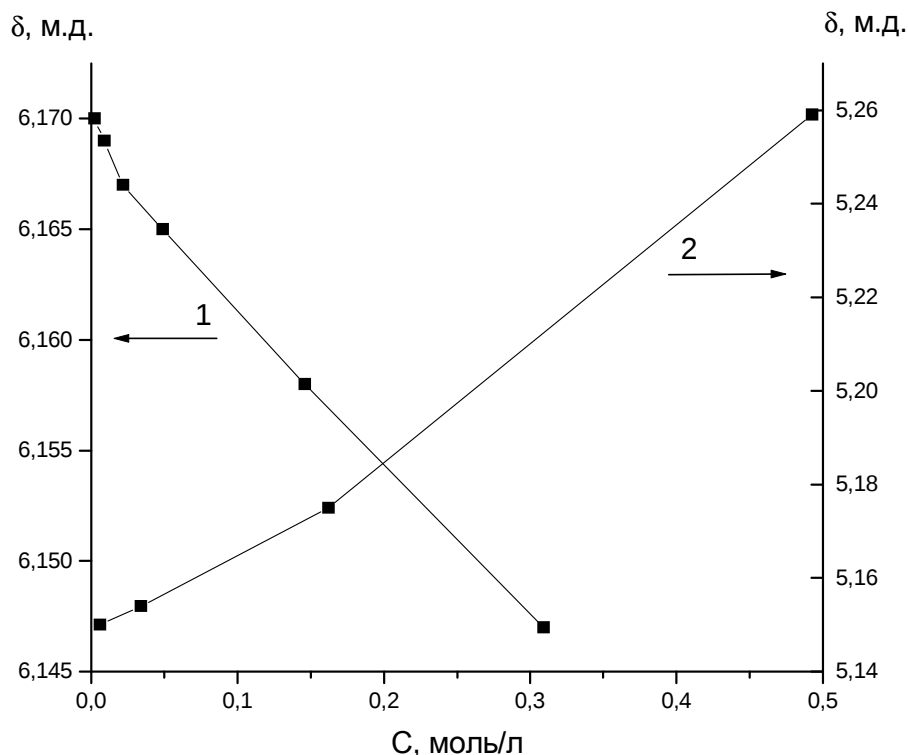


Рис. 32. Зависимость химического сдвига гидроксильного протона от концентрации бензилацетата (6): 1- в ацетоне- d_6 ; 2 - в CCl_4

О степени самоассоциации молекул бензилацетата (6) в CCl_4 можно судить по величинам изменений химических сдвигов. Химический сдвиг протонов гидроксильных групп неассоциированных молекул бензилацетата (6), полученный при экстраполяции к бесконечному разбавлению, составляет примерно 5,15 м.д. (рис. 32). В ацетоне сигнал гидроксильных протонов бензилацетата (6) при «бесконечном» разбавлении наблюдается при 6,17 м.д. Это значение можно отнести к ассоциату бензилацетата (6) с ацетоном [142]. Если предположить, что в растворах бензилацетата (6) в CCl_4 могут существовать только свободные молекулы и димеры, а за химический сдвиг димера принять значение химического сдвига ассоциата бензилацетата (6) с ацетоном, поскольку последний образуется также за счет водородной связи между OH и $C=O$ группами, то из нижеследующего

соотношения доля димеров при концентрации 0,5 моль/л составит 10%.

$$\delta_{\text{наблюд.}} = \alpha_1 \cdot \delta_{\text{своб. молекул}} + \alpha_2 \cdot \delta_{\text{димера}}, \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

Таким образом, молекулы бензилацетата (**6**) могут образовывать самоассоциаты в растворителях, не способных к специфической сольватации. С увеличением концентрации (испарение растворителя) самоассоциация бензилацетата (**6**) за счет образования водородных связей между гидроксильными и сложноэфирными группами соседних молекул возрастает, что может приводить к неустойчивости соединения (**6**). В разделе 2.2 показано, что образование водородной связи между протоном гидроксильной группы бензилацетата (**6**) и протоноакцепторными растворителями приводит к кислотной диссоциации молекул (**6**) с последующим образованием продуктов димеризации и диспропорционирования метиленхинона (**7**). Возможно, что такой же процесс происходит и в насыщенных растворах бензилацетата (**6**) в других растворителях, когда при уменьшении отношения количества молекул растворителя к молекулам вещества растет степень самоассоциации последних.

Приведенные в настоящем разделе данные свидетельствуют о том, что пространственно-затрудненные фенолы могут проявлять достаточно высокую активность в процессе самоассоциации. Энергии образующихся в соединениях (**45**), (**45**), (**94**) и (**6**) межмолекулярных водородных связей, рассчитанные по правилу частот Иогансена [145], приведены в табл. 12. Они соответствуют водородным связям средней силы.

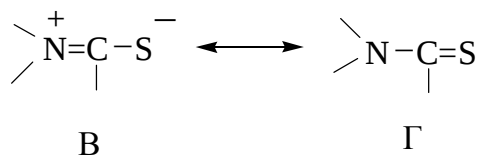
Таблица 12

Энергии образования межмолекулярных водородных связей

Соединение	Тип связи	ΔH кДж/моль
45	O-H...S	17,0
46	N-H...N	20,4
94	(N-H) ₂ ...O	11,3 ^a
6	O-H...O	12,0

Примечание а) на одну Н-связь (22,6 кДж/моль на молекулу)

Характер самоассоциации указанных молекул пространственно-затрудненных фенолов имеет существенные различия. Наблюдаемое многообразие типов Н-связей в этих соединениях является следствием как особенностей их кристаллической упаковки, так и электронных и стерических взаимодействий.



Так, причиной различного типа самоассоциации соединений (46) и (45) могут быть отмеченные выше особенности кристаллической упаковки молекул (46). С другой стороны, возможно, это обусловлено различной гибридизацией электронных облаков тиокарбамидного фрагмента этих соединений – различным вкладом канонических структур В и Г. Наличие фенильного заместителя в тиомочевине (46) способствует увеличению вклада структуры В, более активной в плане образования водородных связей со стерически затрудненной гидроксильной группой.

7. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛАЦЕТАТА

7.1. О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ С ИХ ОКРАШИВАЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

Задача сохранения первоначального цвета (цветостабилизация) полимерных продуктов и изделий на их основе является важной составной частью общей проблемы стабилизации полимеров. Изменение цвета полимеров вследствие их старения недопустимо для многих изделий из полиолефинов, поливинилхлорида, белых и цветных резин. Проведенные исследования [146] показали, что механизмы изменения цвета полимеров весьма разнообразны и могут быть разделены на три основные группы:

- образование хромофорных систем в исходном полимере вследствие наличия в нем аномальных фрагментов (слабых мест) или примесей поливалентных металлов;
- появление окраски в результате деструктивных превращений макромолекул;
- образование окрашенных продуктов окислительных превращений химикатов-добавок, в частности стабилизаторов.

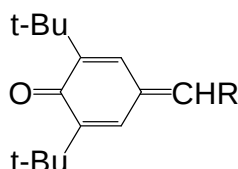
Для химически стабильных полимеров, к которым в первую очередь относятся полиолефины, первичной причиной появления окраски является образование хромофорных продуктов окисления фенольных стабилизаторов. Понятно, что склонность к образованию таких продуктов определяется структурой этих стабилизаторов [83].

В литературе имеются сведения о том, что метиленовый мостик ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов обуславливает тенденцию к появлению окраски [90, 147], поскольку при их окислении образуются окрашенные метиленхиноны [148]. Так, например, длинноволновый максимум поглощения гидрогальвиноксила (**28**) - продукта окисления бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксипенил)метана (**12**) – находится при 398 нм и определяет желтую окраску этого метиленхинона. Как видно из табл. 13, метиленхиноны, имеющие у α -

углеродного атома менее электронодонорные по сравнению с 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенильным заместители, поглощают только в ультрафиолетовой области.

Таблица 13

Длинноволновые максимумы поглощения в электронных спектрах α -замещенных 2,6-ди-*трет*-бутилметиленихинонов [1]



R	H	CH ₃	OCH ₃	Ph	N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₂ (Bu-t) ₂ -3,5-OH-4
$\alpha_{\text{макс.}}, \text{ нм}$	285	300	325	344	380	398
$\lg \epsilon$	-	4,29	4,12	4,48	4,39	4,54

Кроме того, в некоторых случаях ди(гидроксифенил)метановые стабилизаторы могут вызывать более глубокое фиолетовое окрашивание полимеров [149, 150].

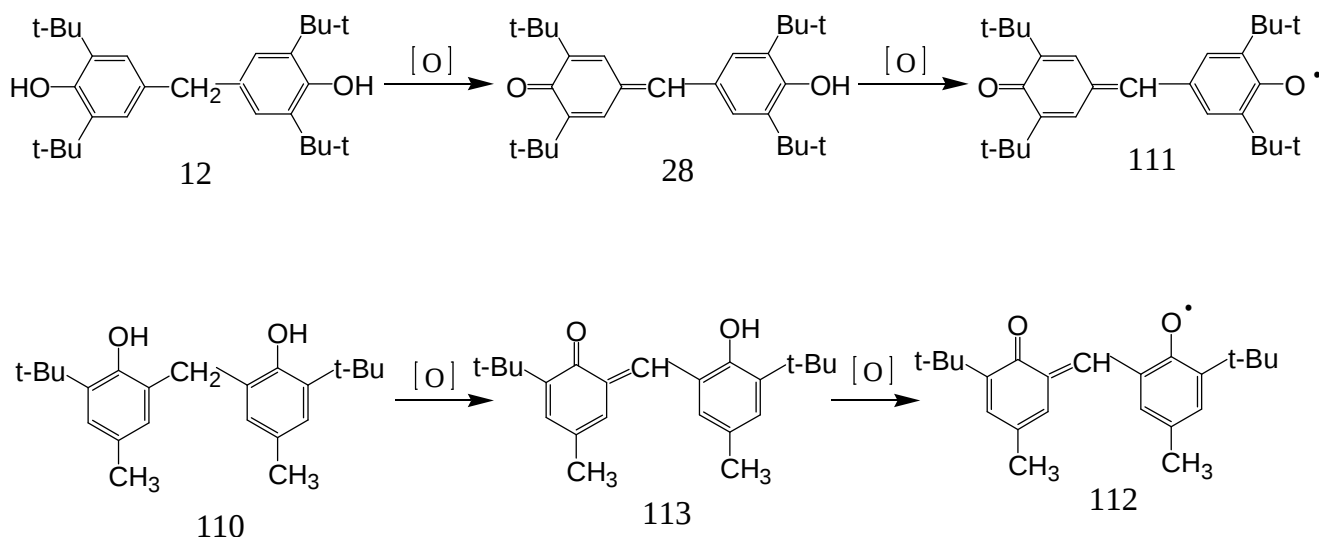
Поскольку стабилизаторы, полученные в реакциях 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата (6) с фенольными соединениями, содержат в своей структуре ди(гидроксифенил)метановые фрагменты и применение этих стабилизаторов вызывает окрашивание полимеров, было проведено исследование с целью установления структур, ответственных за цветообразование в этих системах, и поиска методов цветостабилизации.

7.1.1. Продукты превращений ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов, вызывающие окрашивание полимеров

7.1.1.1. Взаимосвязь между цветом и структурой гидрогальвиноксила и его солей

В литературе имеются противоречивые сведения по поводу причин интенсивного окрашивания полимеров, в частности, бутилкаучука (БК) и изопренового каучука (СКИ-3) в присутствии дигидроксифенилметановых антиоксидантов - бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидро-

ксийфенил)метана (12) и бис(2-гидрокси-3-*трет*-бутил-5-метилфенил)метана (110). Так, авторы работ [149, 150] утверждают, что причиной появления фиолетовой окраски (полоса поглощения в электронном спектре с $\lambda_{\text{макс.}} = 580\text{--}590\text{ нм}$) являются устойчивые радикалы (111) и (112), образующиеся при окислении указанных антиоксидантов в присутствии небольших количеств щелочи.



При разбавлении спирто-щелочных растворов метилехинонов (28) и (113) каким-либо неполярным растворителем фиолетовый цвет меняется на желтый, а в электронных спектрах исчезает полоса поглощения при 580 - 590 нм и появляется полоса при 400 нм, что объясняется авторами превращением радикалов (111) и (112) в соединения (28) и (113) соответственно. В то же время из работы [151] известно, что длинноволновый максимум поглощения радикала (111) расположен при 420 нм, а в публикации [152] указано, что при 578 нм поглощает анион соединения (28).

В работе [153] показано, что гидрогалвиноксил (28) в отличие от многих пространственно-затрудненных фенолов обладает довольно выраженными кислотными свойствами и легко образует соли. Определенный по данным рН-метрического титрования в водно(80 об.%) - метанольном растворе отрицательный логарифм константы диссоциации соединения (28) равен $10,38 \pm 0,1$. Для сравнения, pK_a диссоциации 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в метаноле составляет 17,08 [1].

Следовательно, можно заключить, что возникновение интенсивной фиолетовой окраски в щелочных растворах гидрогалвиноксила

(28), по-видимому, связано с образованием солей, а не стабильного окрашенного радикала. Поэтому было проведено исследование взаимосвязи цвета растворов и твердых солей гидрогальвиноксила (28) с их структурой [153].

Таблица 14

Цвет растворов солей гидрогальвиноксила в различных растворителях

Катион	Растворитель	Концентрация, моль/л	Цвет
Li	Ацетон	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	Фиолетовый
Li	Бензол	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$	Желтый
Li+18-краун-6	Бензол	$1 \cdot 10^{-2}$	Красный ^а
K	Ацетон	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	Фиолетовый
K	Бензол	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$	Желтый
K+18-краун-6	Бензол	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$	Фиолетовый
Cs+2·18-краун-6	Бензол	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$	Фиолетовый
N(C ₂ H ₅) ₄	Ацетон	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	Фиолетовый
N(C ₂ H ₅) ₄	Бензол	$1 \cdot 10^{-4}$	Фиолетовый
N(C ₂ H ₅) ₄	Хлороформ	$1 \cdot 10^{-2}$	Фиолетовый

Примечание: а) в электронном спектре присутствуют оба обсуждаемых ниже максимума поглощения.

Как видно из табл. 14, растворы солей соединения (28) могут иметь различный цвет в зависимости от полярности растворителя, размера катиона, наличия или отсутствия краун-эфира. Растворы фиолетового цвета имеют максимум поглощения в электронном спектре при 550-583 нм ($\epsilon = 80000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), растворы желтого цвета - при 390-400 нм, который совпадает с максимумом поглощения раствора гидрогальвиноксила ($\lambda=398 \text{ нм}$; $\epsilon = 35000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) (рис. 33). В отличие от последнего желтый цвет растворов солей гидрогальвиноксила может быть изменен на фиолетовый добавлением более полярного растворителя, например, ацетона.

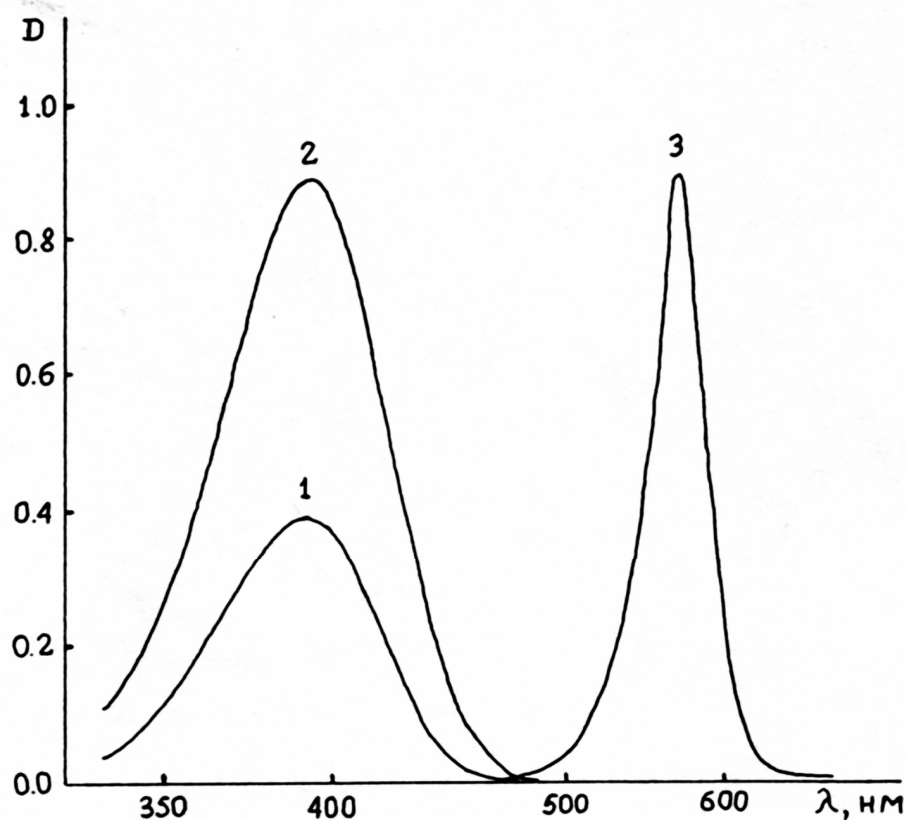


Рис. 33. Электронные спектры растворов гидрогальвиноксила и его солей.

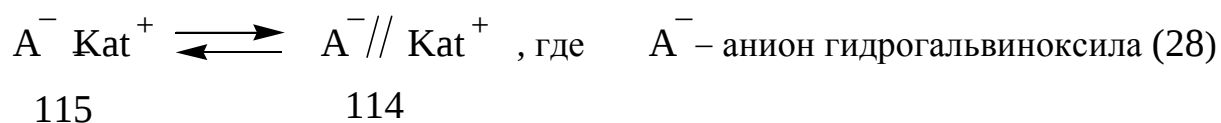
- 1 - соединение (28) в ацетоне. $c_{(28)} 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
- 2 - калиевая соль гидрогальвиноксила в бензоле (концентрация $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л);
- 3 - тетраэтиламмонийная соль гидрогальвиноксила в ацетоне (концентрация $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Зависимость поглощения фенолятов от размера катиона, полярности растворителя и ряда других факторов может быть обусловлена изменением состояния ионных пар, т.е. энергии электростатического взаимодействия между ионами [154, Глава 3]. В основном состоянии тесных ионных пар катион меньшего радиуса более эффективно взаимодействует с анионом, так как находится на более близком от него расстоянии. При фотовозбуждении происходит перераспределение заряда аниона. Поскольку, согласно принципу Франка - Кондона, катион при этом не меняет своего положения, возбужденное состояние менее стабилизировано противоионом. Феноляту с меньшим по

размеру катионом, имеющему меньшую энергию основного состояния, соответствует более высокочастотный переход.

Взаимодействие между анионом и катионом уменьшается не только с увеличением размера катиона, но и с возрастанием степени сольватации или в результате образования комплекса катиона металла с краун-эфиром. Указанные факторы вызывают, как правило, небольшие сдвиги максимумов поглощения тесных ионных пар [154]. Большие батохромные сдвиги наблюдаются при превращении тесных ионных пар в сольваторазделенные. В последних катион фактически окружен молекулами растворителя и заметно отделен от аниона.

Большое различие в положении длинноволновых максимумов поглощения растворов солей гидрогальвиноксила (табл. 14) позволяет сделать заключение о существовании разных типов ионных пар в этих растворах. В растворах фиолетового цвета ($\lambda_{\text{макс.}} \approx 580$ нм) присутствуют сольваторазделенные ионные пары (114) или свободные ионы, в растворах желтого цвета ($\lambda_{\text{макс.}} \approx 400$ нм) - тесные ионные пары (115).



Качественное отличие в состоянии ионных пар желтых и фиолетовых растворов солей гидрогальвиноксила можно наблюдать в спектрах ЯМР ^1H . Как видно из сопоставления данных табл. 14 и 15, в растворах фиолетового цвета кольцевые протоны и протоны *трет-*бутильных групп, принадлежащие феноксильному и циклогексадиеноновому кольцам, неразличимы, что может быть следствием делокализации отрицательного заряда аниона по системе сопряжения в сольваторазделенных ионных парах. В то же время в растворах желтого цвета, в тесных ионных парах заряды скомпенсированы и сохраняется неэквивалентность протонов циклогексадиенонового и феноксильного колец в спектрах ЯМР ^1H .

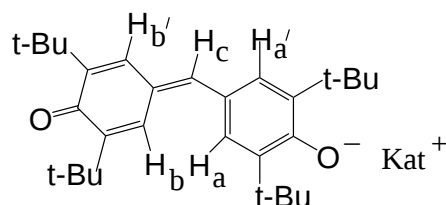
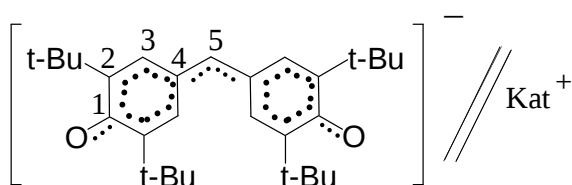


Таблица 15

Параметры спектров ЯМР ^1H гидрогальвиноксила и его солей
в различных растворителях

№ п/п ^а	Катион	Раствори- тель	Кон- цент- рация, моль/л	$\delta\text{C}(\text{CH}_3)$ з,м.д.	δH_a и δH_a м.д.	δH_b или $\delta\text{H}_b'$, м.д.	δH_c , м.д.	$^4J_{\text{H-H}},$ Гц ^г
1	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	CDCl_3	$3 \cdot 10^{-2}$	1,37	7,23		7,00	
2	Li	ацетон- d_6	0,1	1,36	7,45		7,13	
3 ^б	Li	бензол- d_6	$2 \cdot 10^{-3}$	1,36; 1,46; 1,53	7,40	6,99; 7,76	6,89	2,4
4 ^в	Li	бензол- d_6 - ацетон- d_6 (1:1)	$1 \cdot 10^{-3}$	1,37	7,42		7,16	
5	H	бензол- d_6	$5 \cdot 10^{-3}$	1,35; 1,50; 1,57	7,42	7,01; 7,81	6,88	2,4

Примечание. а) растворы № 1,2,4 имеют фиолетовый цвет, № 3 и 5 – желтый; б) раствор получен разбавлением раствора № 2 бензолом- d_6 ; в) раствор получен добавлением ацетона- d_6 к раствору № 3; г) константа спин-спинового взаимодействия между протонами b и b'

Эквивалентность феноксильного и циклогексадиенонового колец солей гидрогальвиноксила в растворах фиолетового цвета наблюдается и в спектрах ЯМР ^{13}C , в которых присутствует лишь 5 сигналов непредельных атомов углерода. (табл. 16). В спектре ^{13}C раствора гидрогальвиноксила содержится 11 таких сигналов.

Таблица 16

Параметры спектров ЯМР ^{13}C солей гидрогальвиноксила в растворах фиолетового цвета. $C_{\text{солей}} = 0,1$ моль/л

Катион	Растворитель	δC_1 , м.д.	$^3\text{J}_{\text{C1-H}}$, Гц	δC_2 , м.д.	δC_3 , м.д.	$^1\text{J}_{\text{C3-H}}$, Гц	δC_4 , м.д.	δC_5 , м.д.	$^1\text{J}_{\text{C5-H}}$, Гц
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	CDCl_3	180,0	14	118,7	131,3	151	141,8	148,6	146
		(т)		(с)	(д)		(с)	(д)	
Li	ацетон- d_6	178,1		117,1	129,7		139,4	148,2	

Следует отметить, что сопряжение между кольцами в молекулах солей гидрогальвиноксила, обуславливающее их окрашивание (наличие длинноволновых максимумов поглощения в электронных спектрах), предполагает копланарное расположение этих колец. В то же время эквивалентность ароматических протонов H_a и $\text{H}_{a'}$ в спектрах ЯМР ^1H нелинейных молекул солей гидрогальвиноксила, как и самого гидрогальвиноксила (**28**), может быть объяснена лишь вращением феноксильного кольца вокруг связи $\text{C}_{\text{Ag}} - \text{C}_{\text{винил}}$. Действительно, как видно из рис. 34, с понижением температуры раствора эквивалентность указанных протонов исчезает. Это противоречие (между окрашиванием солей гидрогальвиноксила и вращением феноксильного кольца, нарушающим сопряжение) является кажущимся, поскольку частоты вращательных и колебательных переходов на несколько порядков ниже частот электронных переходов [155]. Относительно электронных переходов вращение замедленно, т.е. во время электронного перехода молекулы имеют фиксированное копланарное расположение колец, что обуславливает появление длинноволновых максимумов поглощения в электронных спектрах и окраску растворов солей гидрогальвиноксила.

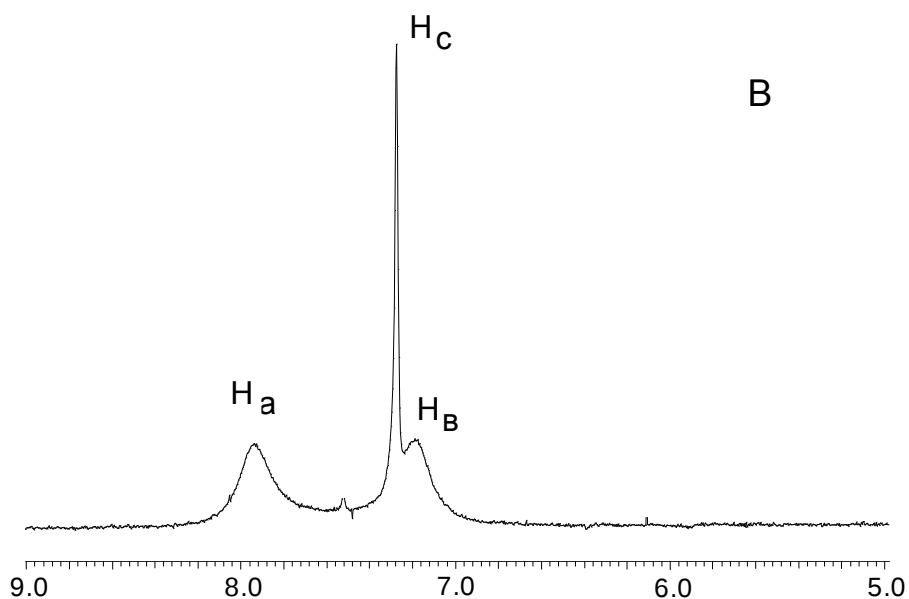
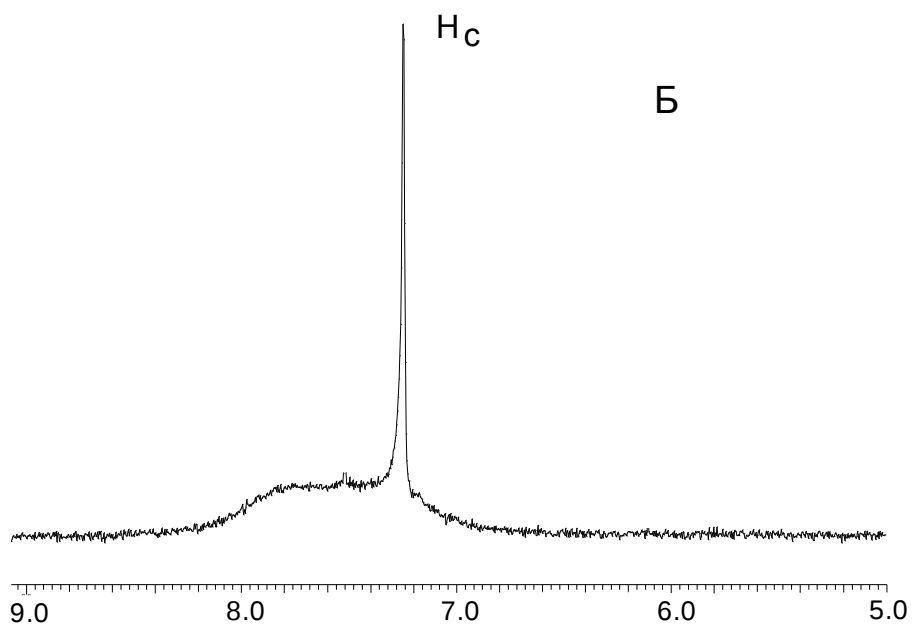
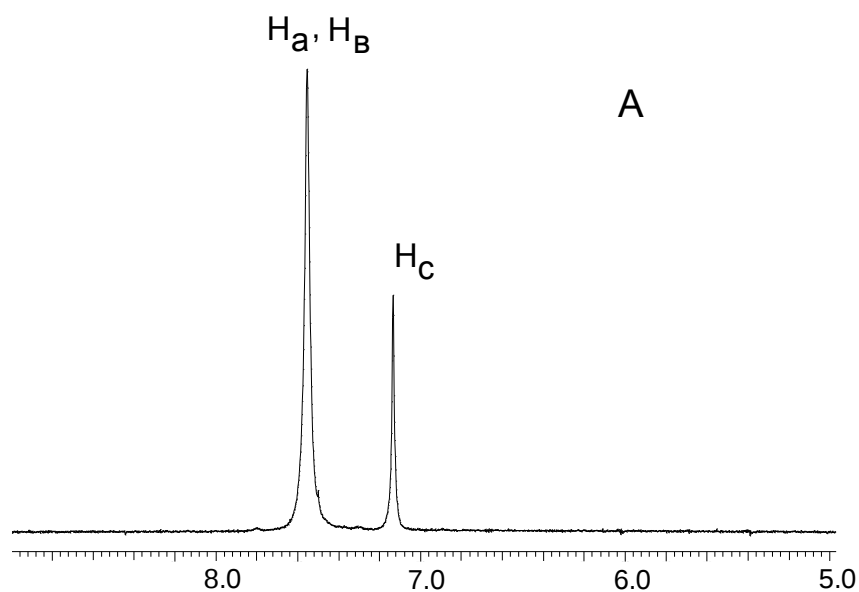
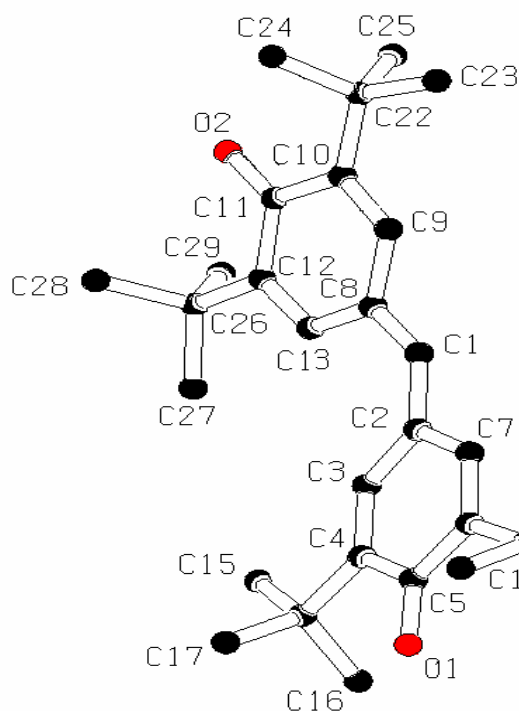


Рис. 34. Фрагмент спектра ЯМР ^1H комплекса калиевой соли гидрогальвиноксила с 18-краун-6 (**116**).
Ацетон- d_6 А - 20°C ,
Б - 70°C , В - 81°C

Изучение кристаллической структуры тетраэтиламмониевой соли гидрогальвиноксила (**117**) методом рентгеноструктурного анализа [156] показало, что в интенсивно окрашенном кристалле этого соединения объемные катионы тетраэтиламмония находятся в пространстве между анионами гидрогальвиноксила и не образуют с ними тесных ионных пар (рис. 35).

Ионная пара А



Ионная пара Б

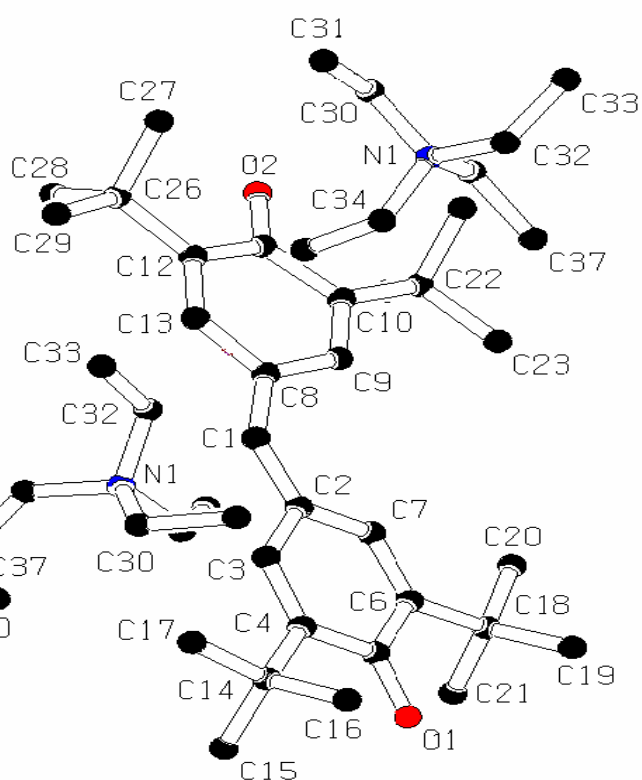


Рис. 35. Геометрия независимой части кристаллической структуры тетраэтиламмониевой соли гидрогальвиноксила (**117**)

Это приводит к уплощению анионов по сравнению с нейтральной молекулой гидрогальвиноксила (угол между плоскостями колец в этих соединениях равен соответственно 14 и 19°), что способствует увеличению степени сопряжения между кольцами.

Интенсивную фиолетовую окраску имеют также кристаллы комплекса 18-краун-6 с калиевой солью гидрогальвиноксила (**116**). Как видно из рис. 36, катион калия в кристалле этого соединения расположен напротив кислородного атома аниона [157]. Однако кристал-

лическая упаковка, по-видимому, не позволяет реализовать достаточно эффективное электростатическое взаимодействие зарядов.

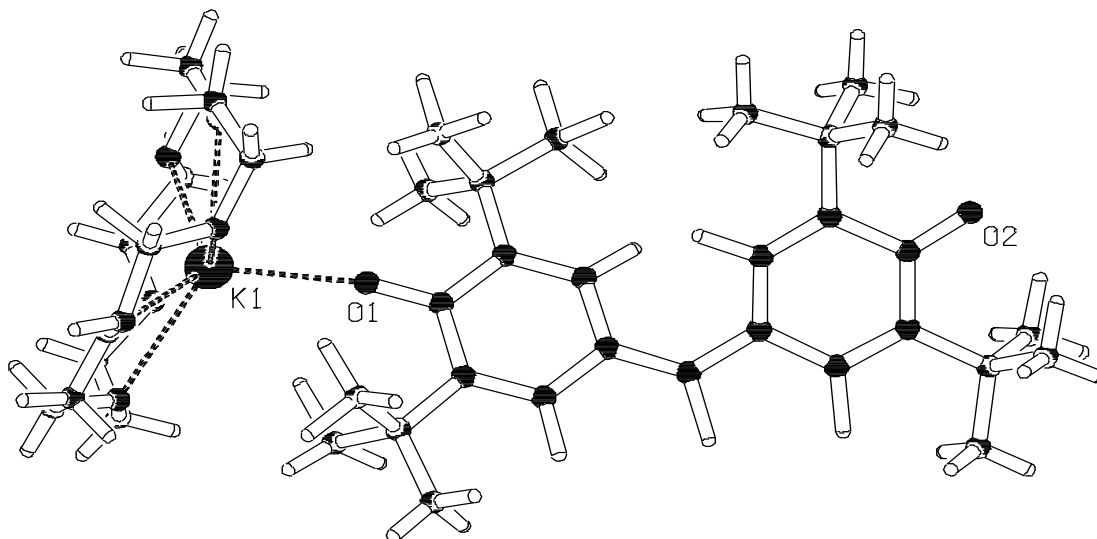


Рис. 36. Геометрия комплекса 18-краун-6 с калиевой солью гидрогальвиноксила (**116**) в кристалле

Твердая калиевая соль гидрогальвиноксила имеет такую же интенсивную окраску, как и комплекс этой соли с краун-эфиром, что указывает на одинаковое состояние ионных пар в кристаллах этих соединений.

Таким образом, можно констатировать, что возникновение интенсивной фиолетовой окраски растворов гидрогальвиноксила в присутствии оснований связано с солеобразованием и обусловлено возникновением сольваторазделенных ионных пар. Факторы, влияющие на электростатическое взаимодействие между ионами, такие как природа растворителя, объем катиона, определяют цвет растворов солей соединения (**28**). Такая же причина – уменьшение электростатического взаимодействия между ионами – обуславливает интенсивную окраску твердых солей гидрогальвиноксила. Следовательно, образование мезомерных анионов приводит к появлению фиолетовой окраски

как в растворах, так и в твердой фазе. При этом важное значение имеет то обстоятельство, что в отличие от пространственно затрудненных фенолов, не имеющих в *пара*-положении электроноакцепторных заместителей, кислотная диссоциация экранированных фенолов, фенольное кольцо которых находится в сопряжении с циклогексациеноновым, в частности гидрогальвиноксила, протекает легко и наблюдается уже в присутствии солей слабых кислот, таких как карбонат натрия, сульфид натрия, ацетат натрия, и в основных растворителях. Растворы при этом приобретают интенсивную фиолетовую окраску, исчезающую при добавлении кислот.

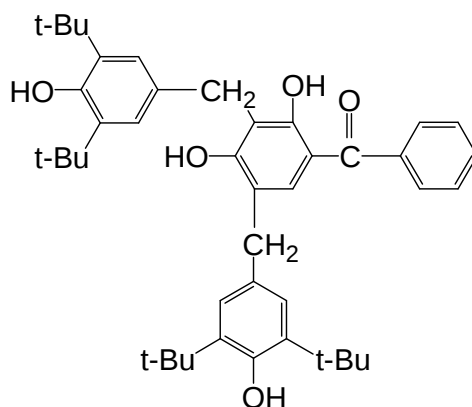
В полимерных композициях ионизация α -гидроксифенилзамещенных метиленхинонов, образующихся в процессе окисления ди(гидроксифенил)метановых антиоксидантов, происходит, по-видимому, под действием содержащихся в этих композициях компонентов основного характера, применяемых, в частности, в производстве каучуков [158]. Так, например, при производстве бутилкаучука и изопренового каучука в качестве антиагломерата используют стеарат кальция, который вводится на стадии дегазации вместе со стабилизатором (110) в виде щелочной суспензии. В работе [159] показана зависимость окрашивания изопренового каучука, стабилизированного бис(2-гидрокси-3-*трет*-бутил-5-метилфенил)метаном (110), от содержания стеарата железа, образующегося из стеарата кальция, и содержащихся в полимере солей железа.

В полиэтиленовых композициях стеарат кальция применяется в качестве нетоксичного стабилизатора, обладающего смазывающими свойствами [82. С.125].

Образование самих метиленхиноидных соединений происходит в ходе ингибированного окислительного процесса с участием ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов, а также в результате их окисления и окислительного дегидрирования хинонами, которое особенно легко протекает в присутствии оснований.

7.1.1.2. Хромофорные продукты превращений 3,5-ди-(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)-2,4-дигидроксибензофенона

Как показали описанные в разделе 6.2.3 испытания, полифункциональный стабилизатор 3,5-ди-(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксифенил)-2,4-дигидроксибензофенон (**89**) имеет существенный недостаток по сравнению с тетра-[метилден(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионил]метаном (Irganox 1010) (**58**), а именно - вызывает окрашивание полимера. Это обстоятельство препятствует применению соединения (**89**) для стабилизации полиэтилена светлых марок.



89

Стабилизатор (**89**) имеет в своей структуре ди(гидроксифенил)метановые фрагменты и, следовательно, может вызывать окрашивание полимеров в результате окислительных превращений и ионизации образующихся метилденхинонов. При этом можно ожидать возникновения различных окрашенных продуктов, часть из которых приведена на схеме 9. Кроме того, в присутствии оснований окрашенные феноляты могут образовываться из самого соединения (**89**).

Как видно из рис. 37, добавление щелочи к растворам 2,4-дигидроксибензофенона (**62**) и стабилизатора (**89**) приводит к появлению более интенсивных и более длинноволновых максимумов поглощения в их электронных спектрах. Добавление кислоты восстанавливает исходный вид спектров, таким образом, эти максимумы можно отнести к фенолятам соединений (**62**) и (**89**).

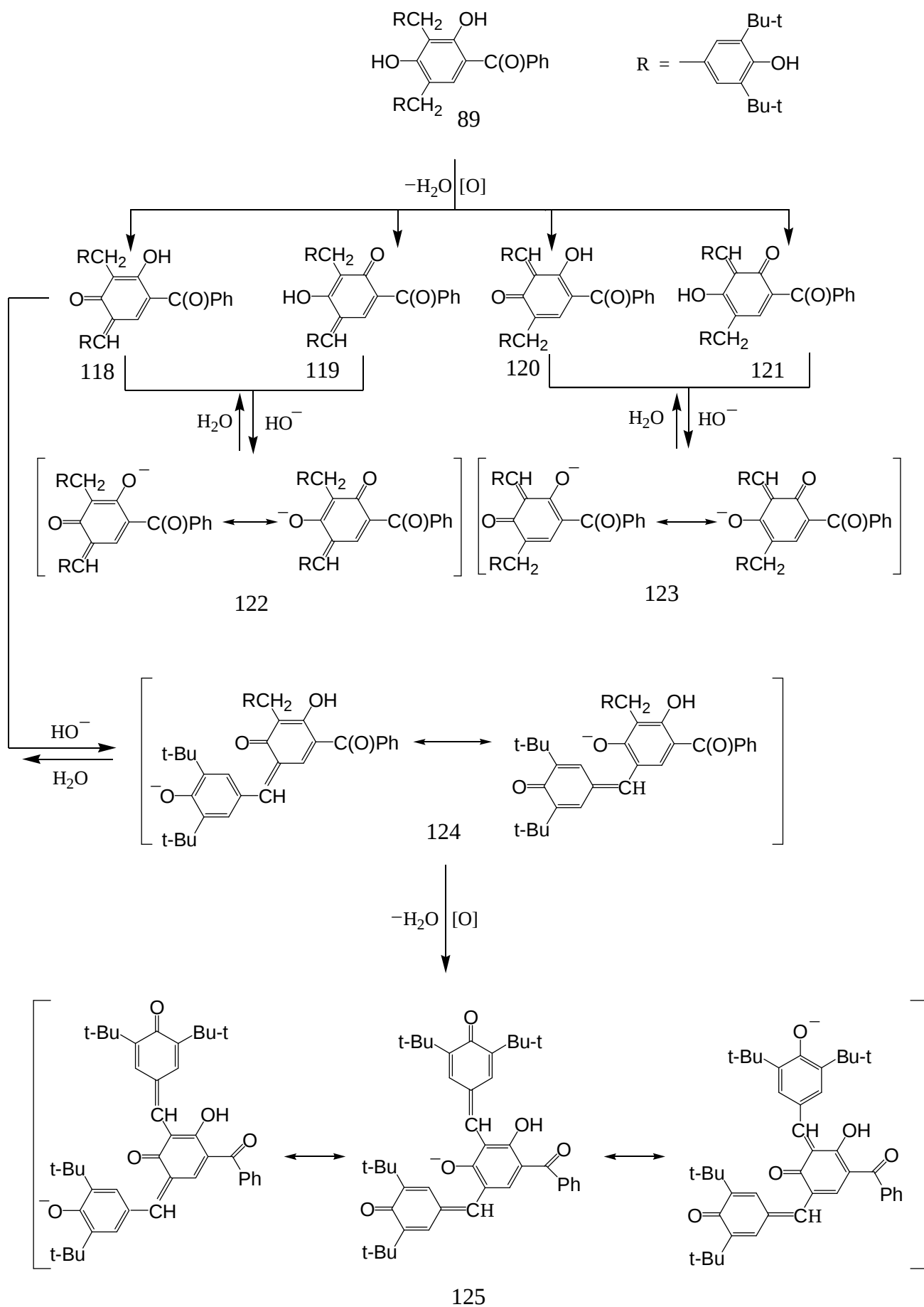


Схема 9

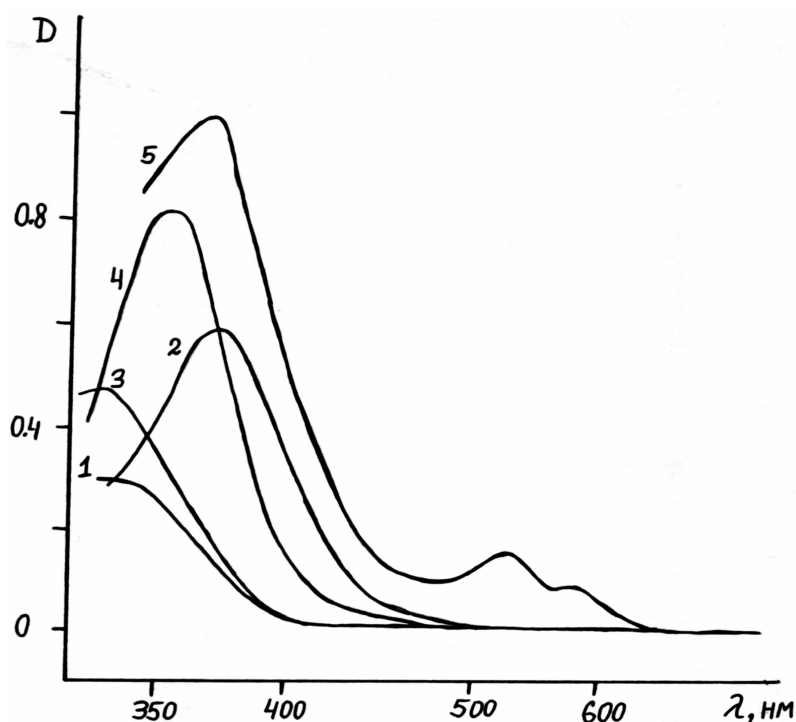
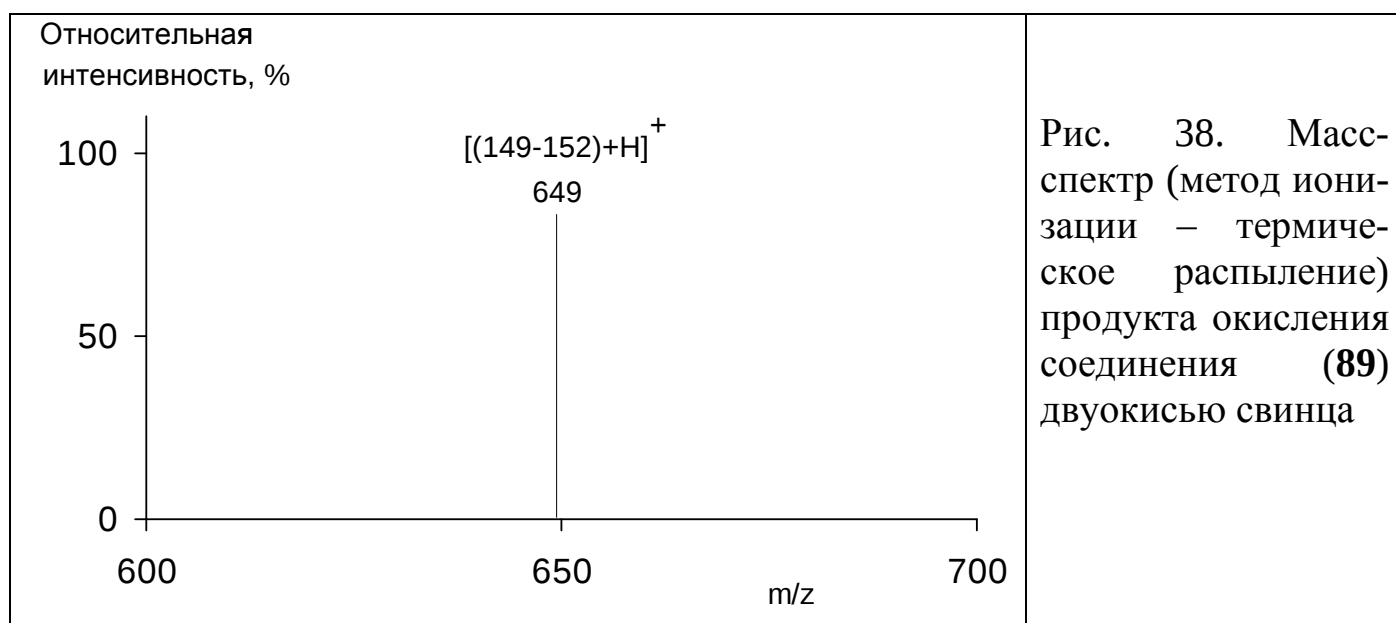


Рис. 37. Электронные спектры ацетоновых растворов:

1 - бензофенона (**89**), $\epsilon=4650$; 2 - бензофенона (**89**) в присутствии КОН, $\epsilon = 8380$; 3 - 2,4-дигидроксибензофенона (**62**); 4 - 2,4-дигидроксибензофенона (**62**) в присутствии КОН; 5 – раствора 2 через двое суток

Для подтверждения приведенных рассуждений мы провели окисление соединения (**89**) двуокисью свинца. При этом был получен продукт, молекулярная масса которого по данным хроматомасс-спектрального анализа соответствует соединениям (**118-121**) (рис. 38).



Как видно из рис. 37 и 39, максимум поглощения неионизированных метиленхинонов (118)–(121) в видимой области электронного спектра лишь немного смещен в длинноволновую область по сравнению с соответствующим максимумом фенола (89). Различия в молярных коэффициентах поглощения этих соединений в указанной области также невелики. Иная картина наблюдается при добавлении щелочи в раствор метиленхинонов (118)–(121). Раствор при этом приобретает темно-красный цвет, а в электронном спектре появляются интенсивные максимумы поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 375$ и 520 нм. Полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 520$ нм имеет плечо в области 580 нм. Интенсивность поглощения в области плеча увеличивается при стоянии щелочного раствора на воздухе. Подкисление раствора приводит к исчезновению длинноволновых максимумов и восстановлению спектра (1) на рис. 39.

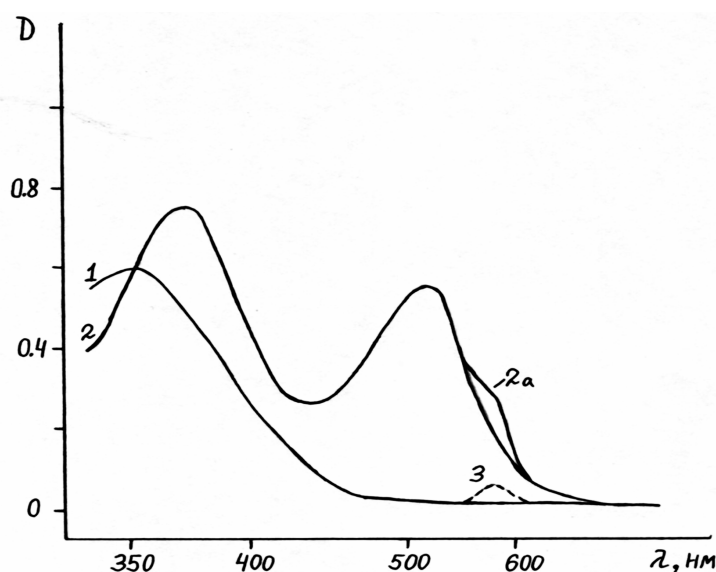


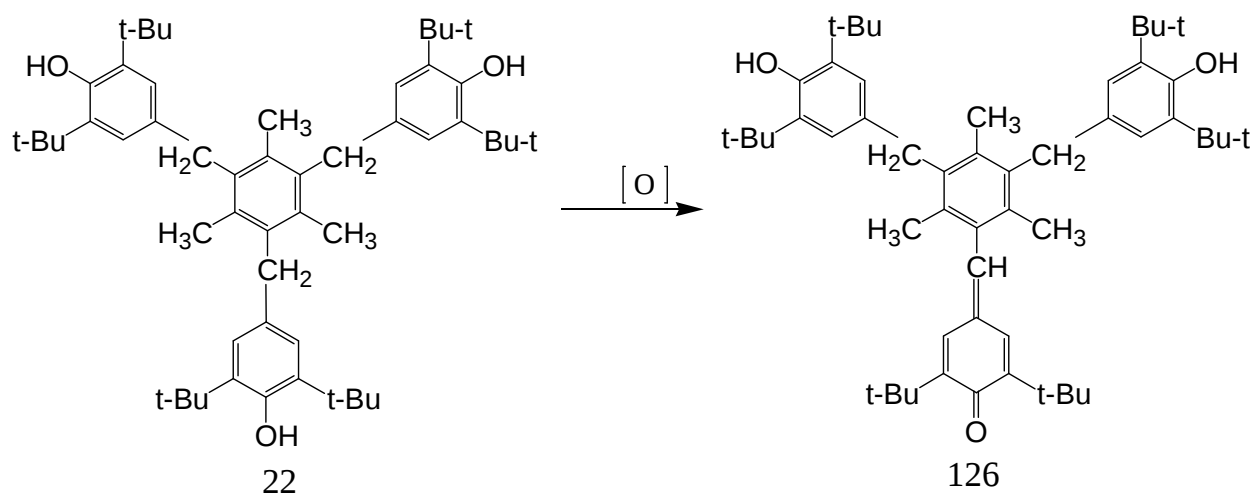
Рис. 39. Электронные спектры ацетоновых растворов:

- 1 - метиленхинонов (118)–(121), $\epsilon = 8690$;
- 2 - метиленхинонов (118)–(121) в присутствии КОН, $\epsilon^{375} = 22100$, $\epsilon^{520} = 16200$;
- 2а - раствора 2 через сутки выдерживания на воздухе;
- 3 - максимум поглощения, полученный в результате вычитания спектра 2 из спектра 2а

Таким образом, спектральное поведение смеси модельных метиленхинонов (118)–(121) хорошо согласуется с превращениями, представленными на схеме 9. Полосу с $\lambda_{\text{макс.}} = 375$ нм следует отнести к поглощению менее сопряженных анионов (122)–(123). Интенсивность поглощения при 580 нм увеличивается при выдерживании щелочных растворов (89) и (118)–(121) на воздухе, что, по-видимому, связано с углублением окислительного процесса. В связи с этим оно может быть отнесено к поглощению наиболее окисленного и наиболее сопряженного мезомерного аниона (125). В этом случае полоса с $\lambda_{\text{макс.}} = 520$ нм относится к поглощению мезомерного аниона (124).

Приведенный анализ свидетельствует о том, что окрашивание химически стойких полимеров в присутствии стабилизатора (89), как и в случае использования антиоксидантов (110) и (12), возникает в результате окислительных процессов, протекающих прежде всего с участием этих соединений. Причем первичные продукты окисления – α -(гидроксифенил) замещенные метиленхиноны (118)–(121), как и соединения (114), (28) (см. раздел 6.1.1), имеют относительно коротковолновые и мало интенсивные максимумы поглощения в видимой области и, следовательно, могут быть причиной лишь слабо-желтого окрашивания. Основной вклад в цветообразование вносят мезомерные анионы, в рассматриваемом случае структуры (124) и (123), образующиеся из продуктов окисления (118)–(121) в присутствии даже слабых оснований, например, стеарата кальция, вводимого в полиэтиленовые композиции.

Здесь следует отметить, что в качестве неокрашивающих стабилизаторов больше подходят такие фенольные антиоксиданты, которые не содержат в своей структуре ди(гидроксифенил)метановых фрагментов, способных в результате окислительных превращений в присутствии оснований образовывать окрашенные мезомерные анионы. Так, метиленхинон (126), образующийся при окислении агидола-40 (22) и поглощающий в ультрафиолетовой области (см. табл. 13), ввиду отсутствия сопряжения между фенольными и циклогексadiе-ноновым кольцами не может генерировать подобного аниона.



Легко убедиться, что 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)резорцин (**83**) в этом плане уступает агидолу-40, поскольку циклогексадиеноновые фрагменты продукта окисления соединения (**83**) находятся в сопряжении с центральным резорциновым кольцом, что обуславливает возможность образования окрашенных мезомерных анионов.

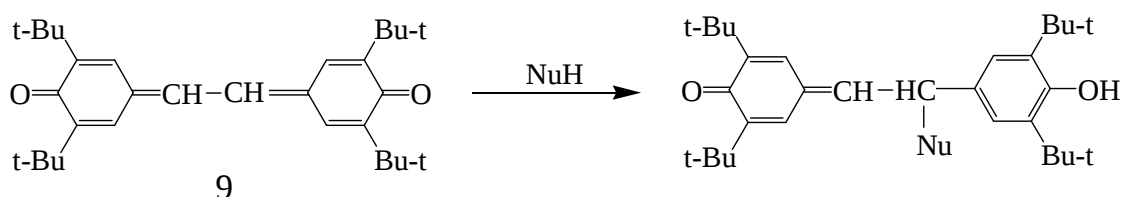
Следует иметь в виду, что некоторые пространственно-затрудненные фенольные антиоксиданты могут генерировать ди(гидроксифенил)метановые соединения в результате окислительных превращений. Так, в работе [160] показано, что причиной фиолетового окрашивания 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола при длительном нагревании на воздухе в щелочной среде является образование мезомерного аниона (**116**).

Для решения проблемы окрашивания полимеров, стабилизированных ди(гидроксифенил)метановыми антиоксидантами, необходимо предотвратить накопление в системе α -гидроксифенилметил-енхиноидных продуктов. Это, во-первых, позволит избежать возникновения желтой окраски, свойственной самим этим продуктам, а во-вторых, исключит возможность образования окрашенных мезомерных анионов.

7.1.2. О возможности получения неокрашивающих стабилизирующих композиций на основе ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов

Интенсивность накопления α -гидроксифенилметиленихинонов может быть, по-видимому, существенно снижена за счет введения в стабилизирующие композиции соединений, способных безрадикально разрушать гидроперекиси. Как известно [100], такие соединения, например эфиры фосфористой кислоты, подавляют вырожденное разветвление цепей окисления и, следовательно, замедляют расход фенольных стабилизаторов и образование метиленихинонов. В разделе 6.2.3 показано, что добавление гидролитически стойкого трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита к некоторым полимерным композициям, содержащим ди(гидроксифенил)метановые стабилизаторы, позволяет достичь цветостабилизирующего эффекта.

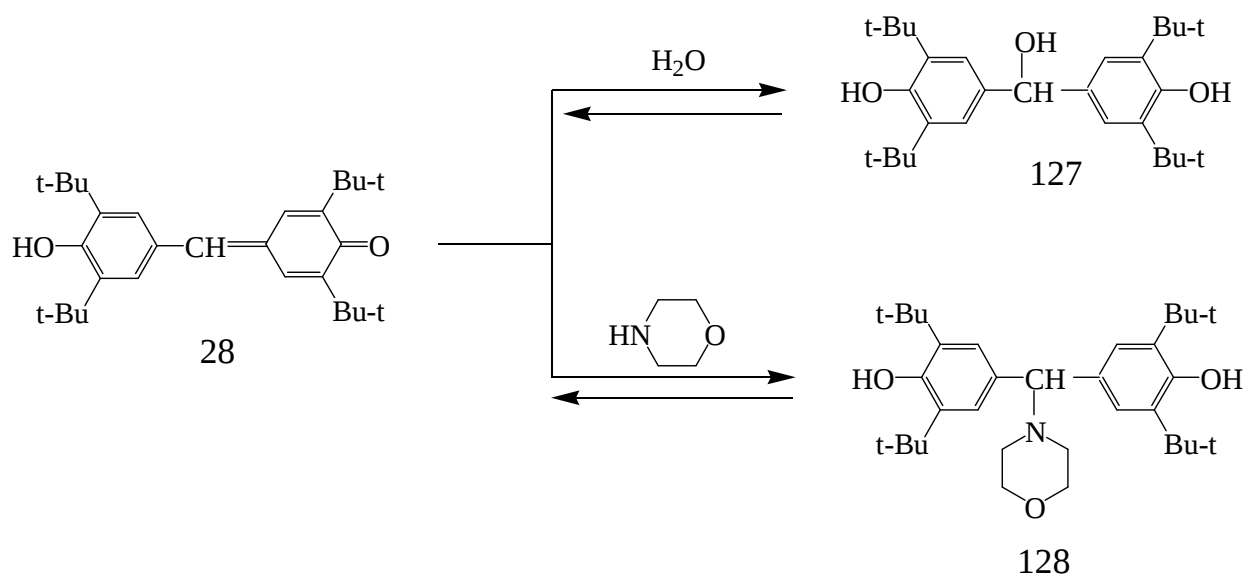
Другим вариантом получения неокрашивающих стабилизирующих композиций на основе ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов могло бы быть превращение образовавшихся α -гидроксифенилметиленихинонов в бесцветные продукты. Известно, что стерически затрудненные метиленихиноны обладают высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным агентам [3] и легко образуют бесцветные продукты присоединения. Так, например, весьма разнообразна в этом плане химия 3,5,3',5'-тетратрет-бутилстильбенхинона (9) [161].



Таким образом, казалось бы, что связывание α -гидроксифенилзамещенных метиленихинонов - продуктов окисления ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов, способных генерировать интенсивно окрашенные мезомерные анионы, не представляет особой проблемы. Для этой цели можно было бы использовать различные промышленно доступные спирты, амины, меркаптаны и др.

Однако при использовании гидрогальвиноксила (28) в качестве модельного α -гидроксифенилзамещенного метиленхинона было установлено, что длительное выдерживание при 20° С, а также нагревание его растворов с такими соединениями, как моно- и диэтаноламины, дифенилгуанидин, диэтилгидроксиламин, трис(2,4-ди-*tert*-бутилфенил)фосфит, диметилфосфористая кислота, не дало никаких результатов. При растворении соединения (28) в этиловом спирте через некоторое время методом тонкослойной хроматографии регистрируется образование определенного количества продукта присоединения, однако дальнейшее выдерживание раствора, его нагревание и добавление кислоты не приводит к исчерпыванию гидрогальвиноксила (28).

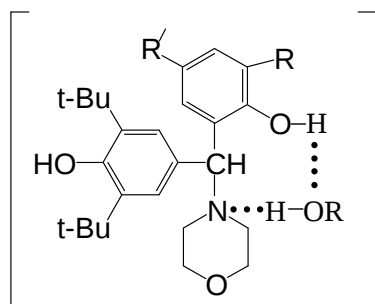
Индивидуальные продукты присоединения воды и морфолина удалось получить в реакции гидрогальвиноксила (28) с избытком водного аммиака и морфолина [162].



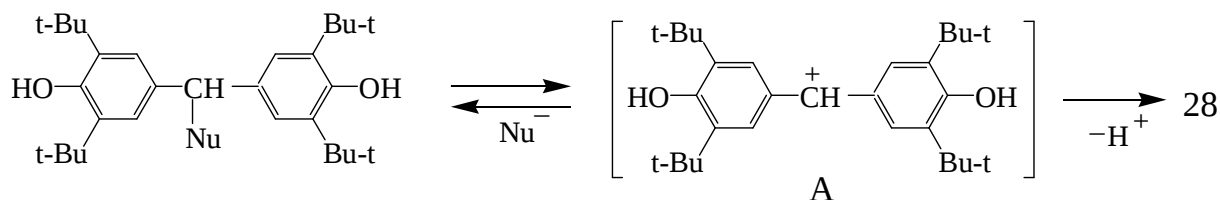
Продукты (127) и (128) устойчивы в кристаллическом состоянии, однако в растворах хлороформа, бензола, спирта, ацетона, ДМСО более или менее быстро распадаются с образованием гидрогальвиноксила (28). Более интенсивно этот процесс протекает в полярных растворителях и при добавлении кислоты.

В литературе описан процесс обратимой диссоциации в протонных растворителях замещенных ди(гидроксифенил)метановых производных, одна из гидроксильных групп которых находится в *орто*-положении к метиновому углеродному атому [163, 164]. Авторы счи-

тают, что диссоциация происходит в результате согласованного процесса переноса протона с участием молекулы растворителя.

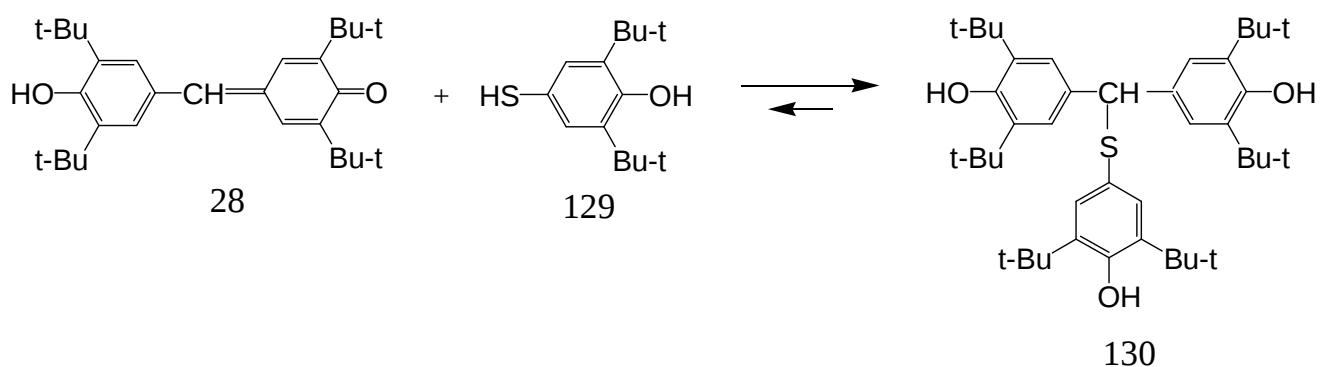


Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что наличие протонных растворителей и *орто*-расположение одной из гидроксильных групп не являются необходимыми условиями диссоциации подобных соединений. По-видимому, движущей силой обсуждаемого процесса является высокая устойчивость образующегося в качестве интермедиата ди(гидроксифенил)метильного карбкатиона (A), что обуславливает протекание диссоциации даже в растворителях, не способных к специфической сольватации.



Таким образом, обратимость присоединения нуклеофилов к α -гидроксифенилзамещенным метиленхинонам оказалась существенным препятствием для их превращения в неокрашенные соединения и, следовательно, для составления неокрашивающих стабилизирующих композиций на основе ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов.

В дальнейшем было установлено, что продукты взаимодействия гидрогалвиноксила (**28**) с тиолами и, в частности, с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенолом (**129**) можно получить уже при эквимольном соотношении реагентов [162].



Для сульфида (**130**) также характерна частичная диссоциация в растворах до гидрогальвиноксила (**28**) и меркаптофенола (**129**), однако в твердой фазе соединение (**130**) термически устойчиво до температуры плавления (192°C). Это обстоятельство позволяет использовать меркаптофенол (**129**) в качестве компонента не окрашивающих полимеров стабилизирующих композиций на основе ди(гидроксифенил)метановых стабилизаторов. Образующиеся из последних в процессе ингибированного окисления α -гидроксифенилметиленихиноидные соединения взаимодействуют с меркаптофенолом (**129**) с возникновением бесцветных, устойчивых при переработке расплава полимера и его эксплуатации продуктов. Так, например, при переработке экструзией при 190°C полиэтилена низкого давления (ПЭНД) марки 273, стабилизированного 2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксипенил)резорцином (**83**), происходит окрашивание полимера. В то же время применение стабилизирующей композиции, состоящей из соединений (**83**) и (**129**), позволяет сохранить первоначальный цвет полимера в процессе экструзии.

Таблица 17

Цветостабильность ПЭНД в присутствии стабилизаторов

Стабилизатор	Содержание, %мас.	Цветность после экструзии, баллы ^а
(83)	0,1	3
(83)+(129)	0,05+0,05	1

Примечание: а) цвет полимеров оценивали по 10-балльной цветовой шкале (1-белый, 10-черный) [165]

7.2. АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛАЦЕТАТА

Эффективность защитного действия пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов зависит от многих факторов, в том числе и от свойств самой полимерной матрицы. Поэтому составление и всестороннее изучение конкретных стабилизирующих композиций для различных полимерных материалов является отдельной задачей, выходящей за рамки настоящей монографии. Представленные в данном разделе результаты следует рассматривать как иллюстрации, подтверждающие перспективность практического использования стабилизаторов на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил-ацетата.

Всестороннее изучение эффективности стабилизаторов полимеров является весьма дорогостоящим и длительным процессом, в котором можно выделить три этапа [166]:

1. Предварительная оценка ингибирующей активности соединений в модельных реакциях, позволяющая определить их реакционную способность в реакциях акцептирования пероксидных и алкильных радикалов, безрадикального разрушения гидроперекисей и др.
2. Ускоренные испытания в полимерах.
3. Полномасштабные, натурные испытания стабилизаторов в конкретных полимерных изделиях.

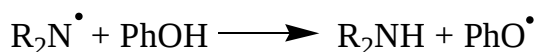
Для сравнительной оценки активности стабилизаторов, действующих по известным механизмам, в конкретных полимерах обычно используют те или иные методы, относящиеся ко второму этапу.

Поскольку окисление полимеров начинается с поглощения кислорода, установление начала интенсивного поглощения из зависимости количества поглощенного кислорода от времени является чувствительным методом определения их стабильности и, следовательно, ускоренного тестирования антиоксидантов. Кинетика реакции окисления полимеров характеризуется, как правило, наличием индукционного периода, по величине которого судят об эффективности антиоксидантов [167]. Особенно часто этот метод используют для ускоренных испытаний антиоксидантов в полиолефинах.

Определение изменений физико-механических свойств полимеров в процессе их ускоренного старения позволяет учитывать большее количество факторов, влияющих на деструкцию полимера, в частности механохимические процессы, и оценивать комплекс параметров, важных для эксплуатации полимерных изделий. Проведение физико-механических испытаний особенно необходимо для ускоренного тестирования эффективности стабилизаторов в резиновых смесях (вулканизатах).

7.2.1. Сравнительная антиокислительная активность аминов, содержащих 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильные фрагменты

Амины, особенно первичные и вторичные ароматические амины, содержащие пространственно затрудненные фенольные фрагменты, являются системами, потенциально способными к проявлению эффекта внутримолекулярного синергизма антиокислительной активности. Механизм синергизма смесей аминных и фенольных стабилизаторов заключается, как известно [100, стр. 250], в регенерации более активного аминного стабилизатора и появлении менее реакционно-способного в реакции передачи цепи феноксистильного радикала в ходе следующего превращения:



Можно предполагать, что в полифункциональном стабилизаторе при реализации эффекта внутримолекулярного синергизма это превращение будет протекать внутримолекулярно.

В таблице 18 приведены значения индукционных периодов окисления полипропилена (ПП) и полиэтилена низкого давления (ПЭНД), стабилизированных бензилированными фенилгидразинами (42)-(44):

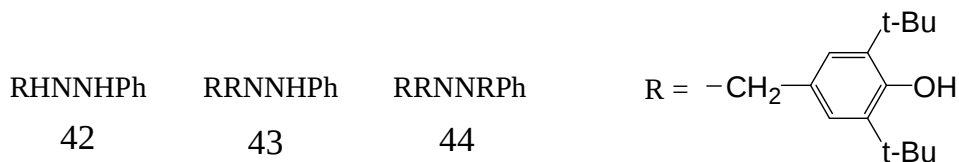


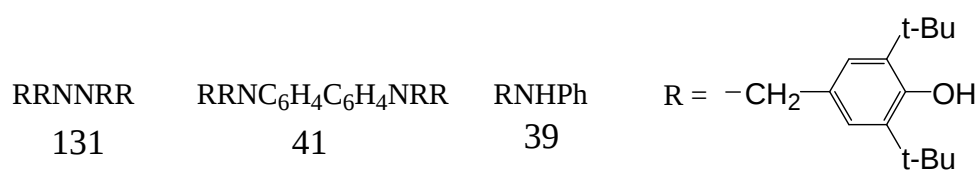
Таблица 18

Индукционные периоды окисления полиолефинов в присутствии исследуемых стабилизаторов^а

Стабилизатор	Индукционный период окисления, мин	
	ПП (165°C)	ПЭНД (195°C)
Отсутствует	20	20
42	150	180
43	150	270
44	100	310

Примечание: а) содержание стабилизатора 0,2%мас; давление кислорода 250 мм рт. ст.

Как видно из приведенных данных, в менее устойчивом к термоокислительной деструкции полипропилене, окисление которого проводили при менее высокой температуре, максимальной активностью обладают стабилизаторы, способные к проявлению эффекта внутреннего синергизма между аминными и фенольными группами. Аналогичную тенденцию можно проследить при сопоставлении индукционных периодов окисления полипропилена, стабилизированного продуктами бензилирования гидразина (**131**), бензидина (**41**) и анилина (**39**), наиболее активным антиоксидантом среди которых является монобензилированный анилин (**39**) (рис. 40).



В то же время в более устойчивом к термоокислительной деструкции ПЭНД антиокислительная активность стабилизаторов прямо пропорциональна числу пространственно затрудненных фрагментов в их молекулах. По-видимому, при повышении температуры активность аминных радикалов в реакции передачи цепи возрастает, что приводит к снижению антиокислительной активности соединений (**42**) и (**43**).

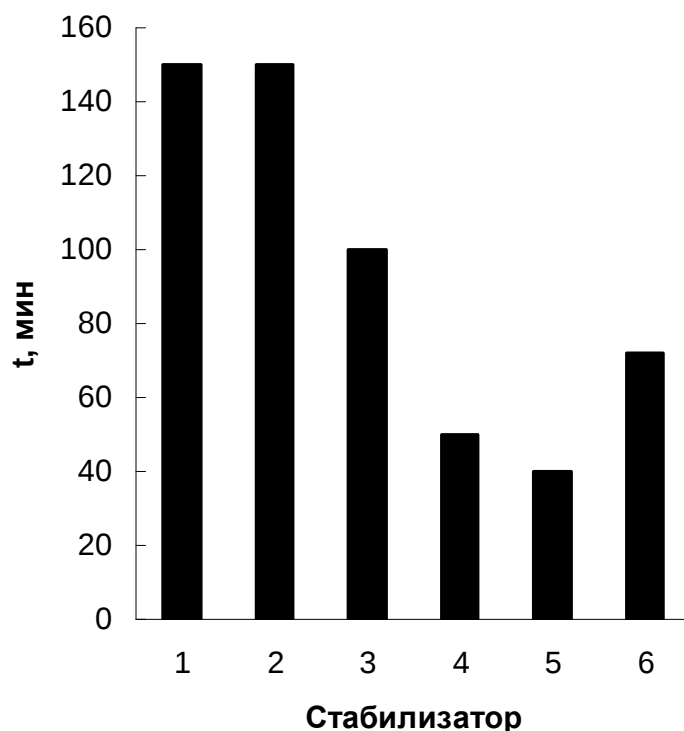


Рис. 40. Индукционные периоды окисления полипропилена в присутствии стабилизаторов: 1 - (42), 2 - (43), 3 - (44), 4 - (41), 5 - (131), 6 - (39) ($C_{\text{стаб.}}$ 0,2% мас, 165°C, 250 мм рт. ст.)

Промежуточная картина наблюдается при использовании соединений (131), (39), (41) - (44) для предотвращения термоокислительной деструкции изопренового каучука (СКИ-3). Как видно из рис. 41, в этом случае на величину индукционного периода окисления влияет как количество пространственно затрудненных фрагментов в молекуле стабилизатора, так и возможность реализации механизма внутримолекулярного синергизма аминных и фенольных групп. Относительная активность соединений (44), (41) и (131) соответствует отношению количества пространственно затрудненных фенольных фрагментов к молекулярному весу стабилизаторов.

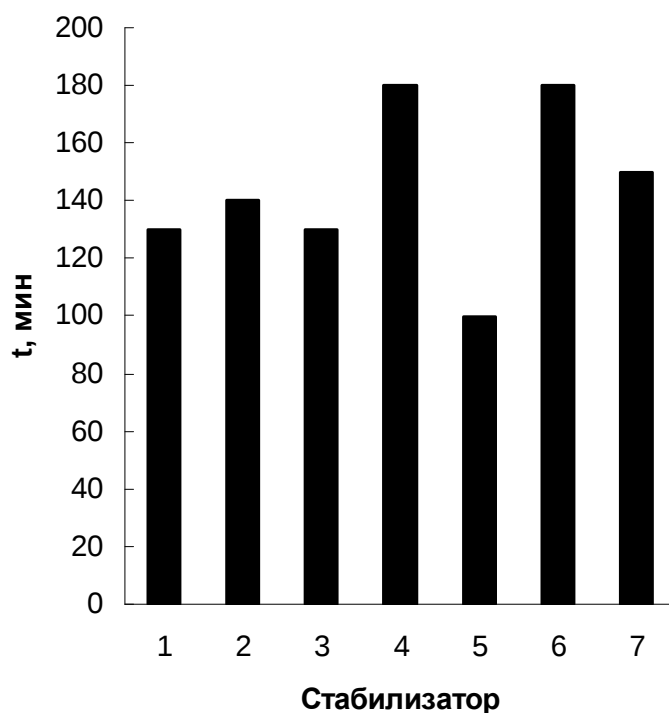


Рис. 41. Индукционные периоды окисления СКИ-3 в присутствии стабилизаторов: 1 - N-фенил-N'-изопропил-*пара*-фенилендиамин (Диафен ФП), 2 - (42), 3 - (44), 4 - (43), 5 - (41), 6 - (131), 7 - (39) ($C_{\text{стаб.}}$ 0,3% мас., 165°C, 250 мм рт. ст.)

7.2.2. Бензилированные ароматические амины как стабилизаторы резиновых смесей

Введение пространственно затрудненных фенольных фрагментов в ароматические аминные стабилизаторы может быть перспективным способом повышения их эффективности в полимерных композициях (см. раздел 4.3.). Такая модификация позволяет снизить диффузионную способность аминных стабилизаторов (увеличение молекулярной массы), т.е. их потерю в ходе эксплуатации изделий, и создает предпосылки для повышения их активности за счет реализации эффекта внутреннего синергизма между аминными и фенольными группами.

В табл. 19 приведены составы резиновых смесей, содержащих в качестве стабилизаторов 2,2,4-триметилдигидрохинолин-1,2 (ацетонанил) в сочетании с N-фенил-N'-изопропил-*пара*-фенилендиамином (диафеном ФП) или с бензилированными ароматическими аминами. В табл. 20 представлены результаты физико-механических испытаний вулканизатов этих резиновых смесей. Эффективность стабилизаторов оценивали по коэффициентам термического и озонного старения по показателям: условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, определяемым как частное от деления значений этих показателей после старения на их первоначальные значения.

Таблица 19

Составы резиновых смесей

Ингредиенты	Содержание, мас. частей на 100 частей каучука	Содержание, мас. частей на 100 частей каучука
Каучук СКИ	56	56
Каучук СКД	22	22
Каучук СКМС	22	22
Сажа ПМ-100	57	57
Окись цинка	5,2	5,2
Воск ЗВ-1	2	2
Канифоль	1	1
Нефтеполимерная смола	2	2
Стеариновая кислота	2	2
Масло ПН-6Ш	14,2	14,2
Фталевый ангидрид	0,5	0,5
Сульфенамид Ц	1,5	1,5
Сера	1,9	1,9
Ацетонанил	2	2
Диафен ФП	1	-
Аминофенольный стабилизатор	-	1

Таблица 20

Влияние стабилизаторов на свойства, термоокислительную^а и озонную^б стабильность вулканизатов^в

Показатели	Стабилизатор ^г					
	Диафен ФП	I	II	III	IV	V
Условная прочность при растяжении, МПа	18,2	18,6	17,6	18,7	18,4	16,5
Относит. удлинение при разрыве, %	520	490	500	530	510	600
Относит. остаточное удлинение, %	16	18	18	16	16	18
Коэффициент термостарения по условной прочности при растяжении	0,66	0,66	0,64	0,62	0,68	0,66
Коэффициент термостарения по относительному удлинению при разрыве	0,48	0,59	0,43	0,34	0,53	0,56
Коэффициент озонного старения по условной прочности при растяжении	0,49	0,14	-	-	0,16	0,15
Коэффициент озонного старения по относительному удлинению при разрыве	0,76	0,57	-	-	0,59	0,62

Примечания: а) термостарение: 100°C, 72 ч; б) озонное старение: 50°C, 72 ч при растяжении на 10%, $C_{\text{озона}} 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в) вулканизация: 151°C, 30 мин; г) использованы продукты конденсации бензил-ацетата (6) с диафеном ФП - (1:1) - I, (3:1) - II; неозоном Д - (1:1) - III, (2:1) - IV; дифениламином - (2:1) - V (см. раздел (4.3.)

Как видно из приведенных данных, бензилированные ароматические амины способны защищать резиновые смеси от термоокисли-

тельной деструкции не хуже, чем диафен ФП. При этом преимущества исследуемых стабилизаторов должны проявляться в ходе длительных испытаний за счет их меньшей летучести и диффузионной способности по сравнению с диафеном ФП. В то же время бензилированные ароматические амины не обеспечивают необходимую степень защиты вулканизатов от озонного старения. Возможно, что в этом случае малая диффузионная способность стабилизаторов играет отрицательную роль. Из литературы известно, что одним из условий высокой антиозонантной активности является способность веществ перехватывать озон на поверхности изделия, т.е. достаточная диффузионная подвижность. Высокомолекулярные и медленно диффундирующие антиозонанты не обеспечивают надежной защиты полимеров [100. С.189]. Таким образом, для обеспечения высокой термоокислительной и антиозонантной защиты резиновых смесей стабилизаторы должны обладать оптимальной диффузионной способностью, достаточной для того, чтобы перехватывать молекулы озона на поверхности изделия, и в то же время не слишком высокой для обеспечения длительной защиты от термоокислительной деструкции.

Исследованные в настоящем разделе бензилированные ароматические амины могут быть рекомендованы для использования вместо диафена ФП в резиновых изделиях, не подвергающихся интенсивному озонному старению.

7.2.3. Изучение антиокислительных и светостабилизирующих свойств 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензильных производных 2,4-дигидроксибензофенона

Антиокислительная активность 3,5-ди-(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)-2,4-дигидроксибензофенона (**89**) в бутилкаучуке и в вулканизате на его основе была исследована в сравнении со стабилизирующим действием фенолов (**78-82**) и промышленного антиоксиданта бис(2-гидрокси-3-трет-бутил-5-метилфенил)метана (**110**) – аги-дола-2. Как видно из представленных в табл. 21 данных, соединение (**89**) является более эффективным стабилизатором как бутилкаучука, так и вулканизата на его основе.

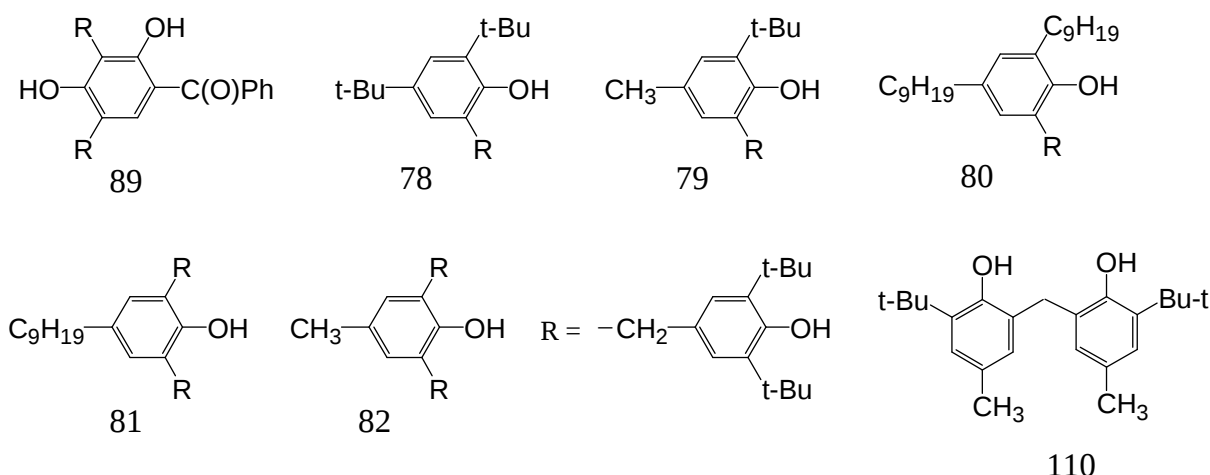


Таблица 21

Свойства бутилкаучука и вулканизатов на его основе, содержащих 0,2% стабилизатора

Показатели	Стабилизатор						
	78	79	80	81	82	89	110
Индукционный период термо-окисления, ^a ч	24	24	23	24	24	31	22
Вулканизаты							
Условная прочность при растяжении, МПа	21,9	21,7	21,0	22,3	22,3	22,2	21,6
Относительное удлинение при разрыве, %	730	780	710	660	700	730	690
Кoeff. старения ^б по условной прочности при растяжении	0,89	0,87	0,86	0,89	0,89	0,96	0,88
Кoeff. старения по относительному удлинению при разрыве	0,85	0,81	0,85	0,86	0,93	0,91	0,86

Примечания: а) определен методом ИК спектроскопии по полосе поглощения валентных колебаний С=О группы при 1720 см⁻¹; б) термостарение: 100°C, 72 ч

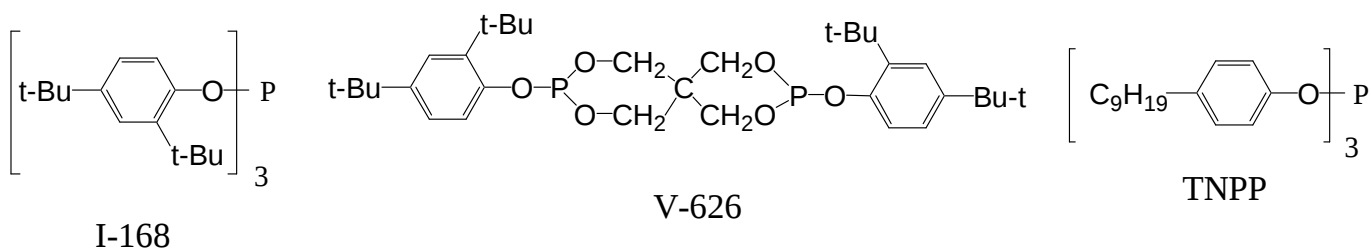
Антиокислительные свойства соединения (89) в полиэтилене высокого давления были изучены на фирме Uniroyal Chemical (США). Для сравнения были взяты 2,6-ди-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)-4-метилфенол (82) и тетра-[метилден(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-пропионил]метан (Irganox 1010) (58). Испытания проводились как для индивидуальных соединений (58), (82) и

(89), так и для их смесей с промышленными фосфитами I-168, V-626, TNPP.

Таблица 22

Свойства ПЭВД, содержащего 0,1% фенольного соединения,
0,2% фосфита и 0,05% стеарата кальция

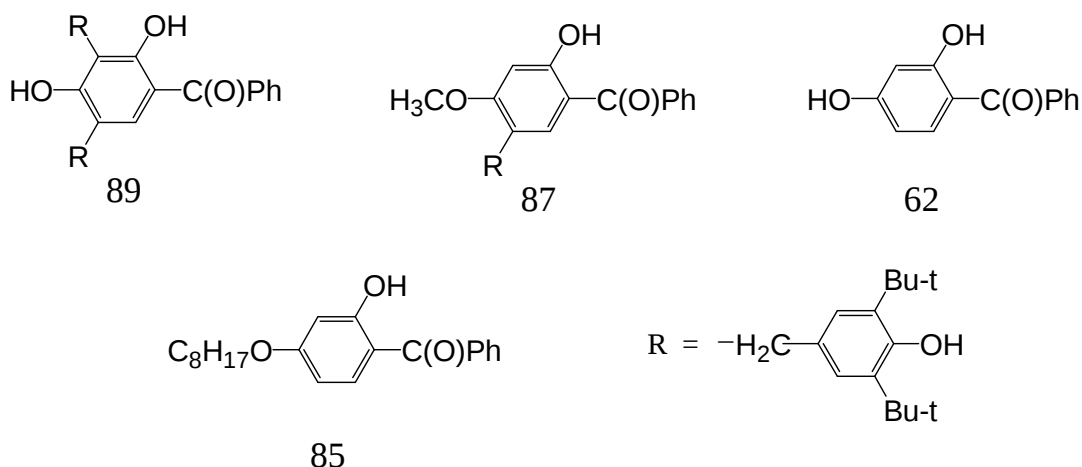
Образец		Индекс те- кучести расплава		Индекс желтизны				Индукци- онный период окисления, мин
АО	Фосфит	число экструзий						
		1	3	5	1	3	5	
(89)	-	2,61	2,59	2,57	25	26	28	36
	V-626	2,59	2,59	2,59	20	21	21	137
	I-168	2,58	2,58	2,57	25	26	26	70
	TNPP	2,62	2,61	2,60	23	24	24	76
Irganox 1010 (58)	-	2,79	2,71	2,62	12	17	19	30
	V-626	2,60	2,62	2,64	12	14	16	138
	I-168	2,59	2,59	2,58	11	13	15	68
	TNPP	2,58	2,58	2,58	11	13	15	73
(82)	-	2,62	2,52	2,61	18	22	25	38
	V-626	2,58	2,58	2,60	12	14	16	114
	I-168	2,63	2,61	2,59	17	26	28	37
	TNPP	2,61	2,62	2,64	14	21	23	70



Из приведенных в табл. 22 данных видно, что соединение (89) по антиокислительной активности в ПЭВД превосходит соединение (82) и не уступает стабилизатору Irganox 1010 (58), хотя и несколько хуже него сохраняет цвет полиэтилена. Последнее объясняется принад-

лежностью соединения (89) к ди(гидроксифенил)метановым стабилизаторам (см. раздел 6.1).

Эффективность светозащитного действия бензилированных гидроксibenзофенонов (89) и (87) изучена в полиэтилене, полипропилене (ПП) и трехблочном бутадиен-стирольном термоэластопласте (ТЭП) [96]. Для сравнения были взяты известные промышленные светостабилизаторы 2,4-дигидроксibenзофенон (62) и 2-гидрокси-4-октоксибензофенон (85).



На рис. 42 приведены кинетические кривые накопления карбонильных групп при фотоокислении нестабилизированного ПП и пленок ПП, содержащих изучаемые стабилизаторы (89) и (87), а также промышленные светостабилизаторы (62) и (85). Видно, что стабилизаторы (89), а особенно (87), существенно повышают светостойкость ПП, однако по эффективности заметно уступают промышленным стабилизаторам. Качественно аналогичные результаты получены при испытании стабилизаторов (89) и (87) в ПЭ (рис. 43).

Из сопоставления данных на рис. 42 и 43 следует, что стабилизаторы (89) и (87) более эффективны в ПП, чем в ПЭ, что соответствует более высокой светостойкости нестабилизированного ПЭ по сравнению с ПП. Поэтому можно предположить, что относительно

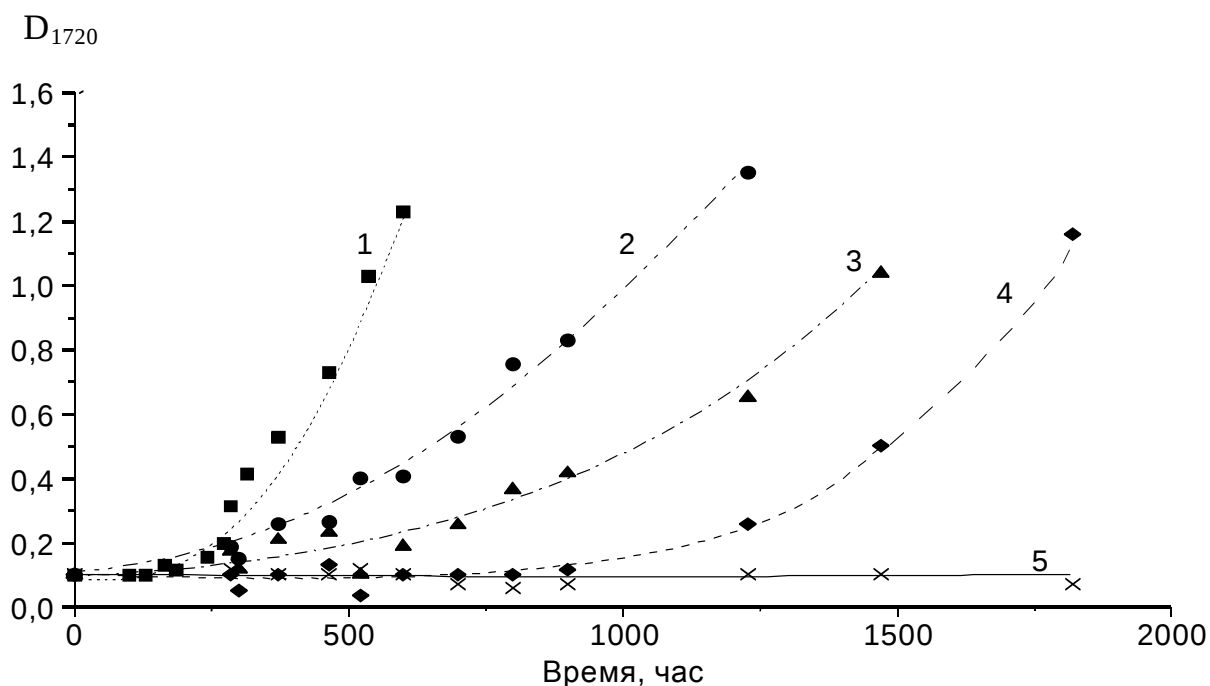


Рис. 42. Кинетические кривые накопления карбонильных групп при фотоокислении пленок ПП толщиной 0,3 мм, содержащих по 0,5%мас. стабилизатора (89) – кривая 2, (87) – кривая 3, (62) – кривая 4 или (85) – кривая 5, а также нестабилизированного ПП – кривая 1

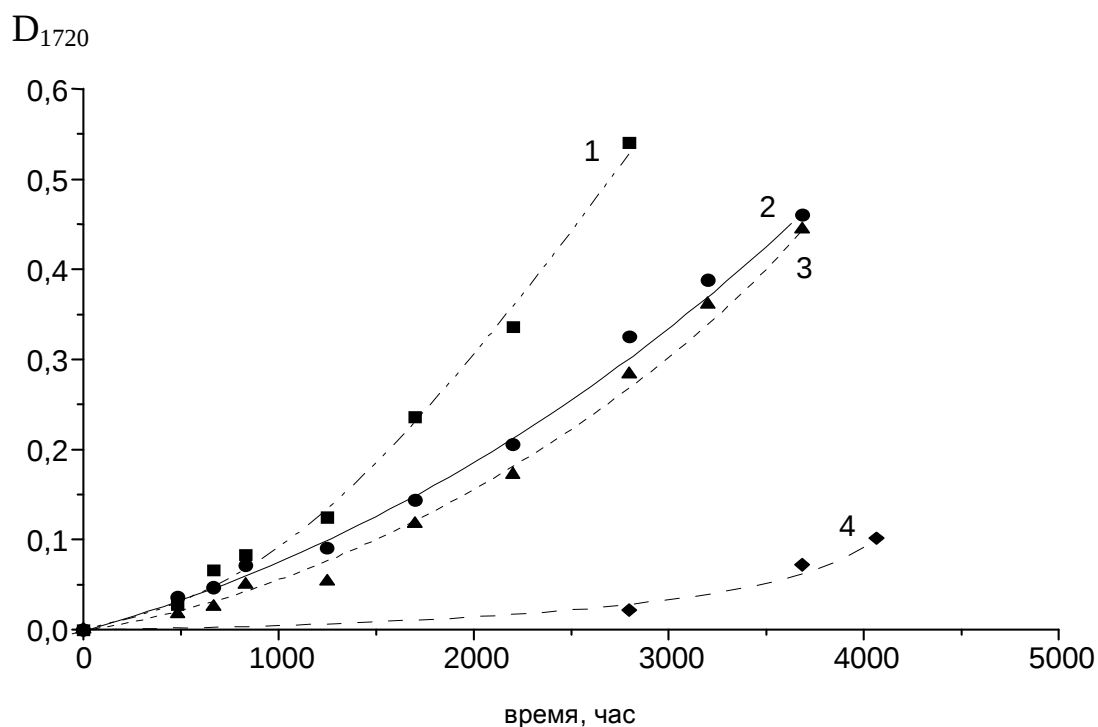


Рис. 43. Кинетические кривые накопления карбонильных групп при фотоокислении пленок ПЭВП толщиной около 80 мкм, содержащих 0,5 %мас. стабилизатора (89) – кривая 2, (87) – кривая 3, или (85) – кривая 4, а также при фотоокислении нестабилизированного ПЭВП – кривая 1

низкая эффективность светозащитного действия стабилизаторов (89) и (87) в этих полимерах обусловлена их собственной низкой светостойкостью. Изучение кинетики расходования стабилизаторов при испытаниях светостойкости подтвердило это предположение. Анализ изменения спектров поглощения стабилизированных пленок в УФ-области в процессе облучения свидетельствует о том, что стабилизаторы (89) и (87) заметно расходуются уже на ранних стадиях (рис. 44), в то время как промышленные стабилизаторы (62) и (85) существенно более устойчивы.

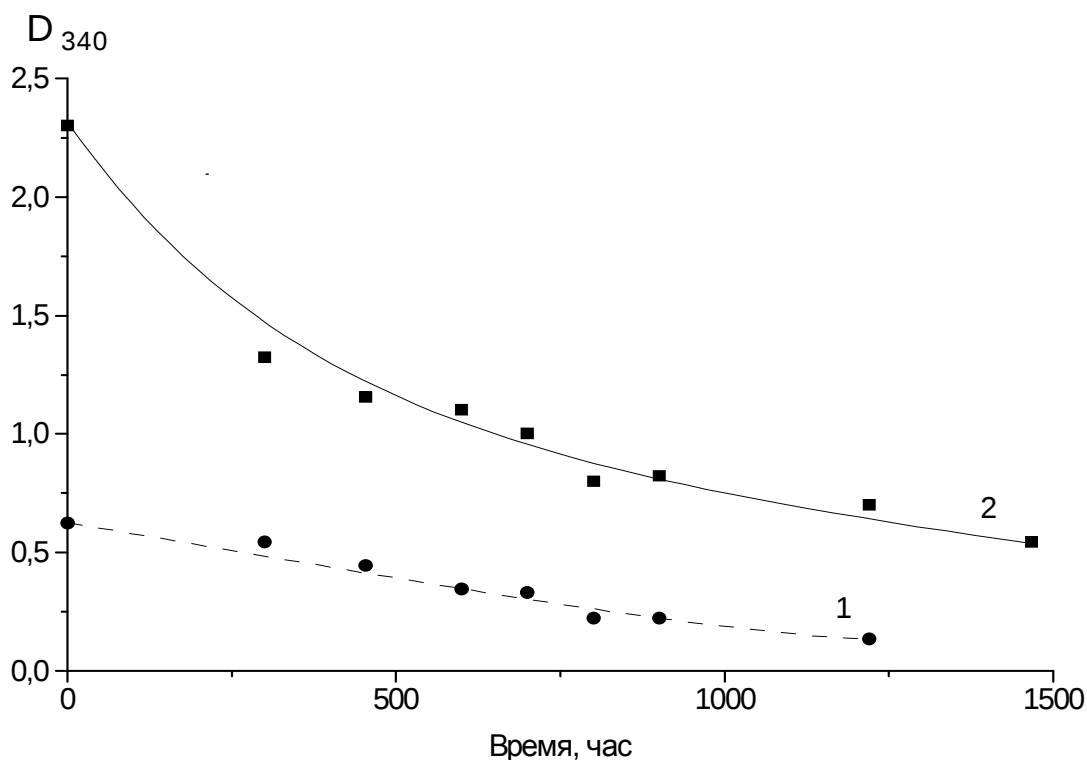


Рис. 44. Кинетические кривые расходования стабилизаторов в процессе термоокисления пленок ПП толщиной 0,3 мм, содержащих первоначально 0,5%мас. стабилизатора (89) – кривая 1 или (87) – кривая 2

Приведенные выше результаты, свидетельствующие о недостаточной светостойкости соединений (89) и (87) для эффективной стабилизации полиолефинов (ПО), позволяют предположить, что данные соединения проявят заложенные в их структуре светостабилизирующие возможности в более легко окисляющихся полимерах.

Действительно, как показано на рис. 45, стабилизаторы (89) и (87) значительно превосходят в ТЭП наиболее эффективный промышленный стабилизатор (85).

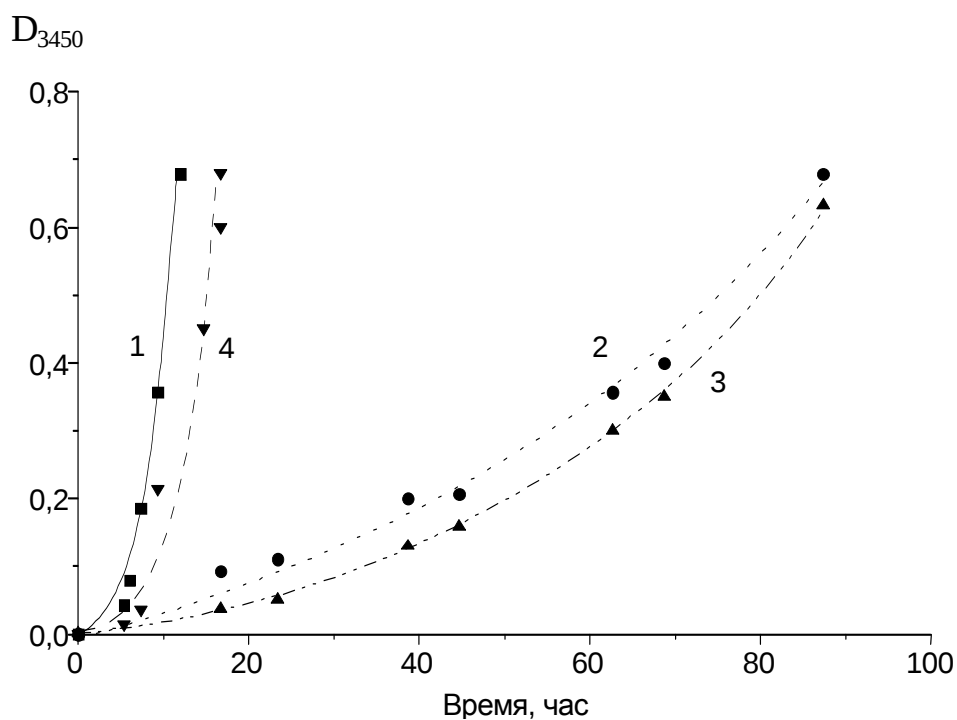


Рис. 45. Кинетические кривые накопления гидроксильных групп при фотоокислении пленок ТЭП толщиной около 150 мкм, содержащих 0,5%мас. стабилизатора (89) – кривая 2, (87) – кривая 3 или (85) – кривая 4, а также при фотоокислении нестабилизированного ТЭП – кривая 1

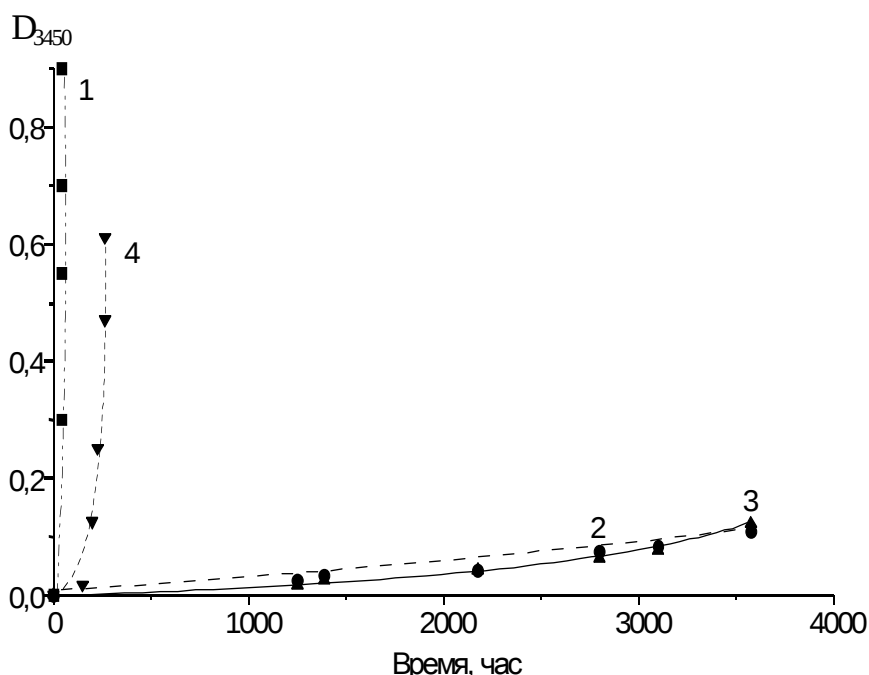


Рис. 46. Кинетические кривые накопления гидроксильных групп при термоокислении при 50⁰С пленок ТЭП толщиной около 150мкм, содержащих 0,5масс.% стабилизатора (89) – кривая 2, (87) – кривая 3 или (85) – кривая 4, а также при термоокислении нестабилизированного ТЭП–кривая 1

Несомненным преимуществом соединений типа (89) и (87) является их полифункциональность. Они проявляют высокую активность в качестве термостабилизаторов полимеров, в частности термоэластопластов, в то время как 2-гидрокси-4-октоксибензофенон (85) представляет собой весьма слабый термостабилизатор даже при высоких температурах (рис. 46).

7.2.4. Сравнение антиокислительной активности полифенольных стабилизаторов

Значительная часть настоящей работы посвящена разработке эффективных методов получения полифенольных стабилизаторов - соединений, содержащих несколько 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных фрагментов. В табл. 23 представлены значения индукционных периодов окисления полипропилена, стабилизированного некоторыми из этих соединений. Там же для сравнения приведены аналогичные показатели образцов, стабилизированных промышленными антиоксидантами: Irganox 1010 (58) и Naugard 445 - 4,4'-ди- α -метилстирилдифениламин (132), а также продуктом бензилирования дифениламина (93).

Приведенные в табл. 23 данные показывают, что наличие в молекуле бензилированного резорцина (83) двух типов гидроксильных групп, различающихся по своей реакционной способности, способствует повышению антиокислительной активности этого соединения в сравнении с другими полифенольными стабилизаторами, имеющими близкое отношение числа ПЗФ фрагментов к молекулярному весу. Аналогичная тенденция прослеживается и в полиэтиленовых композициях, индукционный период окисления которых в присутствии бензилированного резорцина (83) существенно выше, чем в присутствии бензилированного мезитилена (22). В соединении (83) можно предполагать способность к проявлению эффекта внутримолекулярного синергизма по механизму регенерации более активной ловушки пероксильных радикалов - резорцинольного гидроксила с возникновением более стабильного пространственно затрудненного фенольного радикала:

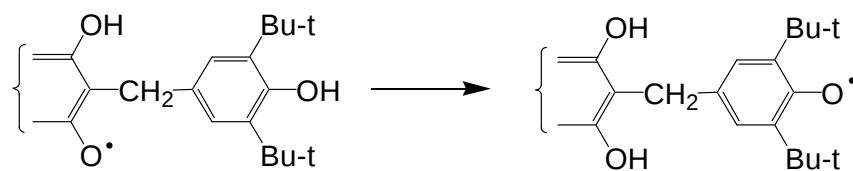
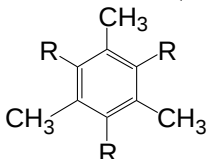
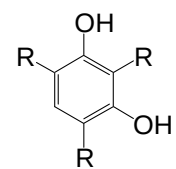
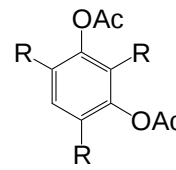
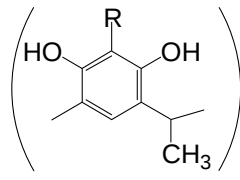


Таблица 23

Индукционный период окисления (τ) полипропилена в присутствии исследуемых стабилизаторов ($C_{\text{стаб.}} = 0,3\%$ масс., 183°C , давление кислорода 250 мм рт. ст.)

№, п/п	Стабилизатор	Содержание ПЗФ фрагментов ^а	τ , мин
1	NR_3 ^б (38)	4,47	155
2	 (22)	3,88	155
3	 (83)	3,93	190
4	 (133)	3,54	60
5	 (96)	2,82	40
6	N_3 (30%) + N_5 (70%) ^в	-	50
7	$\text{C}[\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{R}]_4$ (58)	3,40	150
8	$\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{R}$ (93)	-	>270
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (132)	-	40

Примечания: а) равно числу пространственно затрудненных фенольных фрагментов в молекуле, умноженному на 1000 и деленному на молекулярную массу стабилизатора; б) $\text{R} = 3,5\text{-ди-}i\text{-трет-бутил-4-гидроксибензил}$; в) реакционная смесь, получаемая в ходе реакции бензилирования каликс[4]резорцинарена (95) (см. раздел 4.4)

Сопоставление антиокислительной активности 4,4'-ди- α -метилстирилдифениламина (**132**) и ди-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)дифениламина (**93**) показывает, что в последнем наблюдается еще более высокий эффект внутреннего синергизма между аминной и пространственно затрудненными фенольными группами (см. раздел 6.1). В связи с этим была проведена сравнительная оценка эффективности этого стабилизатора по сохранению основного физико-механического параметра полиолефиновых композиций - показателю текучести расплава (ПТР) [168].

Как видно из табл. 24, бензилированный дифениламин (**93**) превосходит по эффективности стабилизации расплава ПЭНД соединения (**83**) и (**133**) и сравним с основным промышленным стабилизатором полиолефинов - Irganox 1010 (**58**). Таким образом, продукт (**93**) представляет интерес для составления стабилизирующих композиций для резиновых смесей (раздел 6.2.2) и полиолефинов.

Таблица 24

Эффективность стабилизаторов расплава ПЭНД при 190°C

Стабилизатор	ПТР ^а , г/10 мин	Изменение ПТР ^б , %
(83)	0,523	27
(133)	0,528	29
(93)	0,514	14
(58)	0,555	11

Примечания: а) по ГОСТ № 0.3 - 0.65; б) определено после термоокислительного старения при 175°C, 8 ч

Относительно невысокую антиокислительную активность бензилированного каликс[4]резорцина (**96**) в полипропилене (табл. 25) можно объяснить меньшим отношением количества пространственно затрудненных фенольных фрагментов к молекулярной массе этого соединения. В то же время при переработке и ускоренном старении ПЭНД каликсарен (**96**) по стабилизирующей активности превосходит соединение (**133**) и (**83**) и находится на уровне стабилизатора (**58**).

Таблица 25

Влияние стабилизаторов на свойства и термоокислительную стабильность ПЭНД^а

Показатели	Стабилизатор			
	(58)	(83)	(133)	(96)
Условная прочность при растяжении, МПа	24,8	26,0	23,9	24,1
Относит. удлинение при разрыве, %	758	779	798	767
Термостарение, 175°C, 8 ч				
Коэфф. старения по условной прочности при растяжении	0,95	0,75	0,85	1,10
Коэфф. старения по относительному удлинению при разрыве	0,96	0,85	0,60	1,00

Примечание: а) содержание стабилизатора 0,2 % масс

Следует отметить, что резорцинарены мало подходят для стабилизации полиолефинов ввиду плохой совместимости с ними. В меньшей степени это относится к соединению (96), поскольку наличие 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных фрагментов улучшает его растворимость и совместимость с этими полимерами. Значительно лучше резорцинарены совместимы с каучуками. В табл. 26 приведен состав стандартных резиновых смесей, содержащих в качестве стабилизатора N-фенил-N'-изопропил-*пара*-фенилендиамин (диафен ФП), каликсарены (95) и (96), бензилированный резорцин (83), а также смесь соединений (96) и (83), получаемую в ходе реакции каликсарена (95) с бензилацетатом (6). В табл. 27 представлены результаты физико - механических испытаний этих смесей.

Таблица 26

Состав резиновых смесей на основе каучука БНКС-26

Ингредиенты	Каучук БНКС-26	Окись цинка	Сульфенамид Ц	Стеариновая кислота	Сажа	Сера	Стабилизатор
Содержание, частей на 100 частей каучука	100	3	0,7	1	40	1,5	2

Таблица 27

Влияние стабилизаторов на свойства и термоокислительную стабильность вулканизатов на основе БНКС-26

Показатели	Стабилизатор				
	Диафен ФП	(95)	(96)	(83)	(96)+(83)
Условная прочность при растяжении, МПа	21,2	23,5	20,1	20,5	21,6
Относит. удлинение при разрыве, %	314	320	308	310	280
Относит. остаточное удлинение, %	8	9	8	10	8
Термостарение, 100°C, 72 ч					
Коэфф. старения по условной прочности при растяжении	0,87	0,78	0,95	0,95	0,88
Коэфф. старения по относительному удлинению при разрыве	0,69	0,60	0,68	0,77	0,69

Как видно из приведенных данных, бензилированный каликсарен (96) является более эффективным ингибитором термоокислительной деструкции как по сравнению с немодифицированным каликсареном (95), так и с диафеном ФП. Таким образом, модификация каликсарена (95) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильными фрагментами является способом повышения антиокислительной активности этого макроциклического стабилизатора в резиновых смесях на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный в монографии материал показывает, что на основании сравнительного анализа реакционной способности ряда бензилирующих агентов, анализа технологических предпосылок и экспериментальной проверки разработаны эффективные методы получения различных, в т.ч. полифункциональных и макроциклических пространственно затрудненных фенольных соединений, и выявлена их стабилизирующая эффективность в условиях старения полимеров.

Предложен новый бензилирующий агент – 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетат, обладающий широкими синтетическими возможностями.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетат является универсальным бензилирующим агентом, позволяющим эффективно вводить пространственно затрудненные фенольные фрагменты в молекулы различных соединений. Универсальность этого реагента заключается в том, что он, в отличие от других бензилирующих агентов, является одинаково активным предшественником как 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильного карбкатиона, так и 2,6-ди-*трет*-бутилметиленихинона, что позволяет получать с помощью бензилацетата пространственно затрудненные фенольные производные как ароматических, так и различных нуклеофильных соединений.

Несомненным преимуществом 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата в сравнении с другими бензилирующими агентами является возможность увеличения его реакционной способности по отношению к слабоосновным нуклеофилам. Выявлены методы, позволяющие получать при температуре 20 - 50°C с высоким выходом бензильные производные ароматических аминов, фенилгидразина, амидов, гидразидов и тиамидов карбоновых кислот, индола, содержащие пространственно затрудненные фенольные фрагменты. Эти методы основаны на генерировании в мягких условиях реакционноспособных частиц из 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата в результате процессов его кислотной диссоциации под дейст-

вием оснований и диполярных апротонных растворителей или ионизации по

механизму алкильного расщепления в растворах простейших спиртов и муравьиной кислоты. Набор этих методов позволяет, в частности, управлять образованием промежуточного 2,6-ди-*трет*-бутилметиленхинона, его концентрацией, что создает возможность селективного проведения процессов бензилирования.

3,5-Ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетат имеет преимущества перед 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензиловым спиртом и его эфирами и в процессе бензилирования ароматических соединений. К ним, в частности, можно отнести значительно меньшее количество необходимого кислотного катализатора и возможность проведения реакций при близкой к комнатной температуре. Бензилирующий агент – 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилдиметиламин вообще не может быть использован в этих реакциях.

Полученные результаты, учитывая доступность 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетата и его несомненные преимущества по сравнению с другими бензилирующими агентами, закладывают основу для разработки гибких технологий производства большого круга фенольных стабилизаторов.

Мы полагаем, что дальнейшая разработка теории и экспериментальной техники синтеза пространственно затрудненных фенолов может быть стимулирована идеями, высказанными в этой книге.

В целом, в настоящей монографии решается фундаментальная проблема – развитие синтетической химии пространственно затрудненных фенолов и создание на их основе разнообразных функционализированных фенольных стабилизаторов новых поколений для различных полимерных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ершов, В.В. Пространственно-затрудненные фенолы / В.В. Ершов, Г.А. Никифоров, А.А. Володькин. – М.: Химия, 1972. – 351 с.
2. Горбунов, Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
3. Володькин, А.А. Стабильные метиленхиноны / А.А. Володькин, В.В. Ершов // Усп. химии. – 1988. – Т.57. – №4. – С. 595-624.
4. Брук, Ю.А. Экранированные фенолы. I. Взаимодействие 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилбромида с аминами / Ю.А. Брук, Ф.Ю. Рачинский // ЖОХ. – 1964. – Т.34. – Вып. 9. – С. 2983-2986.
5. Егидис, Ф.М. Синтез эфиров 3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензилового спирта / Ф.М. Егидис, Е.К. Гребенюкова, М.Н. Волкотруб // Материалы Всесоюзной научно-технической конференции «Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов». Тамбов, 1969. – С. 67-70.
6. Марч, Дж. Органическая химия. Т. 2 / Дж. Марч. – М.: Мир, 1988. – С. 75.
7. Днепровский, А.С. Теоретические основы органической химии / А.С. Днепровский, Т.И. Темникова. – Л.: Химия, 1979. – С. 29.
8. Пат 1488773 Россия, МКИ C07F9/50. Трис(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензил)фосфин в качестве антиокислительной присадки к смазочным маслам и способ его получения / П.А. Кирпичников; заявитель и патентообладатель Казанск. хим.-технол. ин-т. – №4350283/31-04; заявл. 28.12.87; опубл. 07.08.89.
9. Мукменева, Н.А. Синтез трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)фосфина / Н.А. Мукменева [и др.] // ЖОХ. – 1993. – Т.63. – №8. – С. 1909.
10. Ацель, В.Д. Синтез 2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)мезитилена на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-

гидроксibenзилдиметиламина: автореф. дисс. ... канд. хим. наук / В.Д. Ацель. – Казань, 1995. – 16 с.

11. Tramontini, M. Advances in the chemistry of Mannich bases / M. Tramontini // Synthesis. – 1973. – №12. – P. 703-775.
12. Shanina, E.L. Some peculiarities of phenolic stabilizer's consumption and the role of their transformation products in the oxidation process / E.L. Shanina, G.E. Zaikov // Intern. J. Polymeric Mater. – 1997. – V. 38. – P. 99-128.
13. Золотова, Н.Е. Реакционная способность метиленхинонов как ингибиторов жидкофазного окисления углеводородов / Н.Е. Золотова, Ф.А. Галиева // Кинетика и катализ. – 1979. – Т.20. – №1. – С. 48-55.
14. Володькин, А.А. Метиленхиноны – стабилизаторы термоокислительной деструкции полипропилена / А.А. Володькин, В.В. Ершов, Н.Н. Городецкая // Докл. АН СССР. – 1976. – Т.227. – С. 896-899.
15. Володькин, А.А. Синтез и ультрафиолетовые спектры замещенных аминометиленхинонов / А.А. Володькин [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – Вып.7. – С. 1592-1596.
16. Брук, Ю.А. Экранированные фенолы. IV. Изучение реакционной способности 2,6-ди-трет-бутил-4-этилиденхинона / Ю.А. Брук, Ф.Ю. Рачинский // ЖОрХ. – 1966. – Т.2. – Вып. 2. – С. 324-327.
17. А.с. 883016 СССР, МКИ C07C91/28. Способ получения третичных экранированных оксibenзиламинов / И.Е. Абрамов; заявитель и патентообладатель Стерлитамакский опытно-промышл. нефтехим. завод. – №2699035/23-04; заявл. 19.12.78; опубл. 1981г.
18. Володькин, А.А. Влияние заместителей на реакционную способность 2,6-ди-трет-бутилметиленхинонов / А.А. Володькин, В.В. Ершов, Г.Д. Остапец-Свешникова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1969. – Вып.3. – С. 647-654.
19. Becker, H.-D. Photochemical reactions with phenols. III. Photosensitized addition of phenols to quinone methides / H.-D Becker // J. Org. Chem. – 1967. – V.32. – №7. – P. 2131-2136.
20. Starnes, W.H. Reactions of a quinone methide with tri-n-butylphosphine / W.H. Starnes, J.J. Lauff // J.Org.Chem. – 1970. – V.35. – № 6. – P. 1978-1986.

21. Pat 99382 Germany, Cl. C07/f. α -Hydroxymethanephosphonic acid dialkyl esters or their derivatives / H. Gross; заявитель и патентообладатель Akademie der Wissenschaften der DDR. – №160615; заявл. 01.01.72; опубл. 05.08.73.
22. Pat. 2312910 Germany, Cl. C07/f. Diethyl benzylphosphonates as stabilizers / H. Gross; заявитель и патентообладатель Akademie der Wissenschaften der DDR. – №23129104; заявл. 15.03.73; опубл. 19.09.74.
23. Билалов, С.Б. Синтез и исследование антиокислительных свойств некоторых тиометильных производных 2,6-ди-трет-бутилфенола / С.Б. Билалов, Ф.Д. Алиева // ЖОрХ. – 1987. – Т.23. – №7. – С. 1508-1510.
24. Володькин, А.А. Взаимодействие α -алкил-4-окси-3,5-ди-трет-бутилбензилгалогенидов с некоторыми нуклеофильными агентами / А.А. Володькин [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1966. – Вып.6. – С. 1081-1083.
25. Schmidt, A. p-Hydroxybenzylisierung von Carbanionen mit Chinonmethid – liefernden Verbindungen / A. Schmidt, H. Brunetti // Helvetica Chimica Acta. – 1976. – V.59. – №2. – S. 54-55.
26. Pat 2216811 Germany, Cl. C07b. p-Hydroxybenzylmalonates and malonamides / H. Brunetti; заявитель и патентообладатель Ciba-Geigy. – №5230/71; заявл. 08.04.71; опубл. 19.10.72.
27. А.с. 825501 СССР, МКИ C07C69/612. β,β -Бис(4-окси-3,5-ди-трет-бутилбензил)-триметиленгликолевые эфиры 4-окси-3,5-ди-трет-бутилфенилалкилкарбоновых кислот в качестве термостабилизаторов полипропилена / А.А. Володькин; заявитель и патентообладатель Ин-т хим. физики РАН. – №277753/23-04; заявл. 05.06.79; опубл. 1981г.
28. А.с. 956458 СССР, МКИ C07C69/76. β,γ -(4-Окси-3,5-ди-трет-бутилбензил)алкиловые эфиры β,β -бис-4-окси-3,5-ди-трет-бутилмалоновой кислоты в качестве термостабилизаторов полипропилена / А.А. Володькин; заявитель и патентообладатель Ин-т хим. физики РАН. – №2779050/23-04; заявл. 12.06.79; опубл. 1982г.
29. Starnes, W.H. Reaction of a quinone methide with triethyl phosphite / W.H. Starnes, J.A. Myers, J.J. Lauff // J. Org. Chem. – 1969. – V.34. – P. 3404-3410.

30. Кирби, А. Органическая химия фосфора / А. Кирби, С. Уоррен. – М.: Мир, 1971. – С. 24.
31. Pat 3297575 USA. Phenolic Antioxidants / Calvin J. Worrel; заявитель и патентообладатель Ethyl Corp. – заявл. 02.11.59; опубл. 21.03.62.
32. Pat 9609355 Netherlands, Cl. C07C. Phenolic compounds, antioxidants for polymers / O'Shea; заявитель и патентообладатель Shell International Research Maatschappij N.V. – №6909355; заявл. 09.05.69; опубл. 23.12.69
33. Заявка 61-30544 Япония, МКИ C07C39/15. Получение 1,3,5-триалкил-2,4,6-трис-(3,5-диалкил-4-оксибензил)бензолов / Х. Ямаоко; заявитель и патентообладатель Мицуи сэкию кагаку коге к. к. – №59-151165; заявл. 23.07.84; опубл. 12.02.86.
34. Марч, Дж. Органическая химия. Т. 4 / Дж. Марч. – М.: Мир, 1988. – С. 36.
35. Савёлова, В.А. Механизмы действия органических катализаторов / В.А. Савёлова, Н.М. Олейник. – Киев: Наукова думка, 1990. – 292 с.
36. Верещагин, А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа / А.Н. Верещагин. – М.: Наука, 1988. – 109 с.
37. Егидис, Ф.М. Синтез 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилового спирта и его производных / Ф.М. Егидис, Е.С. Кренина, Л.К. Попов // Материалы Всесоюзной научно-технической конференции «Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов». Тамбов, 1969. – С. 376-381.
38. А.с. 1196366 СССР, МКИ C07F7/18. Диметил-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилокси)силан в качестве антиоксиданта бутилкаучука / Г.К. Гасанов; заявитель и патентообладатель Ин-т нефтехим. процессов АН АзССР. – №3753016/23-04; заявл. 14.06.84; опубл. 1985г.
39. Pat. 8231562 Japan, Cl. B32B7/06. Abrasion-resistant transfer sheets / заявитель и патентообладатель Minnesota Mining and Mfg. Co. – №160136; заявл. 16.07.80; опубл. 20.02.82.
40. Пат 5364974 США, МКИ C07C43/02. Процесс получения 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилового спирта / В.И.

- Пантух; заявитель и патентообладатель Стерлитамакский нефтехим. завод. – №171354; заявл. 21.12.93; опубл. 13.11.94.
41. Пат. 2022957 Россия, МКИ C07C41/09. Способ получения 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидрокси-метоксибензилового спирта / Б.И. Пантух; заявитель и патентообладатель Стерлитамакский нефтехим. завод. – №5048446/04; заявл. 18.06.92; опубл. 15.11.94.
42. Pat 3257321 USA, Cl. 252-54. 3,5-Dialkyl-4-hydroxybenzylchloride / J.D. Odenweller; заявитель и патентообладатель Ethyl Corporation. – №3257321; заявл. 01.09.60; опубл. 21.06.66.
43. А.с. 883016 СССР, МКИ C07C91/28. Способ получения третичных экранированных оксибензиламинов / И.Е. Абрамов; заявитель и патентообладатель Стерлитамак. опытно-пром. нефтехим. з-д. – №2699035; заявл. 19.12.78; опубл. 1981г.
44. Вольева, В.Б. Твердофазное бромирование пространственно-затрудненных фенолов / В.Б. Вольева, И.С. Белостоцкая, Н.Л. Комиссарова // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – №5. – С. 1310-1312.
45. А.с. 891702 СССР, МКИ C08G65/32. Получение алкилированных полигликолей / А.Ф. Бочков; заявитель и патентообладатель Институт хим. физики АН. – №2925743; заявл. 16.05.80; опубл. 23.12.81.
46. Itahara, T. Oxidation of 2,6-dialkyl-p-cresols by metal acetates / T. Itahara, T. Sakakibara // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1979. – V.52. – №2. – P. 631-632.
47. Pat. 58177482 Japan, Cl. C25B3/00. Electrochemical production of 2,6-di-*tert*-butyl-4-acryloxymethylphenol / заявитель и патентообладатель Mitsui Petrochemical Industries Ltd. – №82/58984; заявл. 10.04.82; опубл. 18.10.83.
48. Малышева, Р.Д. Диенон-фенольные превращения 4-х-замещенных 4-окси-2,6-ди-трет-бутилциклогексадиен-2,5-онов в кислых средах / Р.Д. Малышева, В.В. Ершов, А.А. Володькин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – №3. – С. 610-613.

49. Davis, B. Reaction of 4-hydroxycyclohexa-2,5-dienones under acidic conditions / B. Davis, D. Gash, P. Woodgate // J. Chem. Soc., Perkin Trans 1. – 1982. – V.7. – P. 1499-1507.
50. Никифоров, Г.А. Замещенные диалкиламинотетрафенолы в обменной реакции с ангидридами карбоновых кислот / Г.А. Никифоров [и др.] // Изв. АН СССР. – 1989. – №12. – С. 2765-2770.
51. Губайдуллин, Л.Ю. Адаптация новых технологий к существующим установкам. Сообщение 1 / Л.Ю. Губайдуллин [и др.] // Производство и использование эластомеров. Научно - технические достижения и передовой опыт. – 1994. – Вып.6. – С.10-12.
52. Пат 2017717 Россия, МКИ C07C39/06. Способ получения 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата / А.Г. Лиакумович; заявитель и патентообладатель Центр по разработке эластомеров при Казанском государственном технологическом университете. – №5057700/04; заявл. 05.08.92; опубл. 15.08.94.
53. Батанов, И.А. Окисление пространственно - затрудненных фенолов триацетатом марганца и бихроматом калия в нейтральных и кислых средах / И.А. Батанов [и др.] // Изв. АН СССР Сер. хим. – 1984. – №10. – С. 2327-2332.
54. Бухаров, С.В. Сольволиз 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата в спиртовых растворах / С.В. Бухаров [и др.] // ЖОХ. – 2002. – Т.72. – Вып.6. – С. 988-991.
55. Володькин, А.А. Образование 2,6-ди-трет-бутилметиленихинона при окислении 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенола / А.А. Володькин А.А., В.В. Ершов, Л.И. Кудинова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. – №2. – С. 512.
56. Анорганикум Т.1 / под ред. Л. Кольдиц. – М.: Мир, 1984. – С. 447, 456.
57. Бухаров, С.В. Изучение превращений 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата в щелочной среде методами хроматомасс- и электронной спектроскопии / С.В. Бухаров, Ю.В. Чугунов // ЖОХ. – 1999. – Т.69. – Вып.10. – С. 1708-1711.
58. Минигулов, Ф.Г. Изучение некоторых кислород – серосодержащих олигомеров масс – спектральным методом в ре-

- жиме ионизации термическим распылением: автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Ф.Г. Минигулов. – Казань, 1997. – 18с.
59. Cook, D.C. Oxidation of hindered phenols. I. Oxidation of and oxidation inhibitor by 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol / D.C. Cook // J.Org. Chem. – 1953. – V.18. – №3. – P. 260-266.
60. Огородников, С.К. Формальдегид / С.К. Огородников. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
61. Егидис, Ф.М., Гребеникова Е.К., Волкотруб М.Н. Химия полимерных материалов / Ф.М. Егидис, Е.К. Гребеникова, М.Н. Волкотруб. – М.: Химия, 1969. – С. 67.
62. Pat 892261 GB. Hydroxyphenyl-substituted methanes / N. Maatschappij; заявитель и патентообладатель Shell International Research Maatschappij N.V. – №267953; заявл. 02.11.59; опубл. 21.03.62.
63. Борисов, М.Д. Энтальпии специфического взаимодействия о,о'-ди-трет-бутилфенола в органических растворителях / М.Д. Борисов [и др.] // Журн. физ. химии. – 1991. – Т.2. – №2. – С. 312-315.
64. Рогинский, В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский. – М.: Химия, 1988. – 247с.
65. Рогинский, В.А. Диссоциация 4-трет-бутоксид-2,6-трет-бутилфеноксидов и антиокислительная активность фенолов с алкоксизаместителями / В.А. Рогинский, В.З. Дубинский, В.Б. Миллер // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. – №12. – С. 2808-2812.
66. Бухаров, С.В. Взаимодействие 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилацетата с аминами / С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева // ЖОХ. – 1998. – Т.68. – Вып.10. – С. 1678-1681.
67. А.с. 883016 Россия, МКИ C07C91/28. Способ получения третичных экранированных оксидбензиламинов / И.Е. Абрамов; заявитель и патентообладатель Стерлитамакс. опытно-промышл. нефтехим. завод. – №2699035/23-04; заявл. 19.12.78; опубл. 1981г.
68. Туктарова, Л.А. Пространственно-затрудненные основания Манниха: автореф. дисс. ... канд.хим.наук / Л.А. Туктарова. – Уфа, 1984. – 23 с.

69. Гурвич, Я.А. Агидолы - высокоэффективные стабилизаторы полимеров / Я.А. Гурвич, С.Т. Кумок // Каучук и резина. – 1985. – №6. – С.12-14.
70. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
71. Золотова, Л.В. Синтез и антиокислительные свойства N-замещенных 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензиламинов / Л.В. Золотова, Ю.А. Брук, М.З. Бородулина // Тез. докл. Всесоюзн. научн.-техн. конф. «Результаты научно-исследовательских работ по синтезу наиболее эффективных стабилизаторов, ускорителей, агентов вулканизации и порофоров, применяемых в производстве полимеров». Тамбов, 1972. – С. 40-41.
72. Бухаров, С.В. Реакции 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилацетата со слабоосновными нуклеофилами / С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева // ЖОХ. – 2003. – Т.73. – Вып.3. – С. 437-441.
73. Сигов, О.В. Стабилизация бутадиен - нитрильных каучуков химически связанным антиоксидантом / О.В. Сигов [и др.] // Каучук и резина. – 1992. – №5. – С. 20-22.
74. Паркер А. Применение полярных апротонных растворителей в органической химии / Успехи органической химии. Под ред. И.Л.Кнунянца. – М.: Мир, 1968. – Т.5. – С. 5-50.
75. Общая органическая химия / под ред. Н.К.Кочеткова, Э.Е.Нифантьева. - М.: Химия, – Т.5. – С. 661.
76. Бухаров, С.В. Взаимодействие 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилацетата с малоновым эфиром / С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева // ЖОХ. – 1999. – Т.69. – Вып.4. – С. 699.
77. Бухаров, С.В. Направленный синтез стабилизаторов, содержащих пространственно затрудненные гидроксибензильные фрагменты, и некоторые вопросы их практического применения / С.В. Бухаров [и др.] // Материалы научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения». Казань, 2003. – С.97-100.
78. Заявка на пат. 61-148247 Япония, МКИ C08L21/00. Резиновая смесь, содержащая антиоксидант / И. Накамура; заяви-

- тель и патентообладатель К.К. Буридзисутон. – №59-232499; заявл. 06.11.84; опубл. 29.05.86.
79. Пат 2039737 Россия, МКИ C07C323/32. Способ получения производных 3-(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)тиопропионовой кислоты / Н.А. Низамов; заявитель и патентообладатель Стерлитамак. Нефтехим. з-д. – №93045150/04; заявл. 22.09.93; опубл. 20.07.95.
80. Бухаров, С.В. 2,6-ди-трет-бутил-4-меркаптофенол в реакции присоединения к α -окиси бутадиена / С.В. Бухаров [и др.] // ЖОрХ. – 1994. – Т.30. – Вып.4. – С. 559-561.
81. Бухаров, С.В. Новые методы синтеза и свойства пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов: дисс. ... докт. хим. наук / С.В. Бухаров. – Казань, 2004. – 332 с.
82. Химические добавки к полимерам: справочник. – М.: Химия, 1973. – С. 83.
83. Фенольные стабилизаторы. Тематический обзор / Я.А. Гурвич, Л.К. Золотаревская, С.Т. Кумок. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 81 с.
84. Пат 3925488 США, МКИ C07C37/00. Способ получения 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3',5'-ди-*трет*-алкил-4-оксибензил)бензола / К. Шин; заявитель и патентообладатель Ethyl corporation. – №3925488; заявл. 01.03.74; опубл. 09.12.75.
85. А.с. 749821 СССР, МКИ C07C3916. Способ получения 2,4,6-три-(3',5'-ди-*трет*-бутил-4-оксибензил)мезитилена / Я.А. Гурвич; заявитель и патентообладатель НИИ резиновых и латексных изделий. – №2410436/23-04; заявл. 18.10.76; опубл. 1980г.
86. Пат 2036893 Россия, МКИ C07C39/15. Способ получения 2,4,6-три(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)мезитилена / А.Г. Лиакумович; заявитель и патентообладатель Центр по разработке эластомеров при Казанском государственном технологическом университете. – №5057699/04; заявл. 05.08.92; опубл. 09.06.95.
87. Мукменева, Н.А. О некоторых реакциях 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензилацетата / Н.А. Мукменева [и др.] // ЖОХ. – 1996. – Т.66. – Вып.10. – С. 1725-1727.

88. Гурвич, Я.А. Новые бис- и трис-фенолы – стабилизаторы резин / Я.А. Гурвич [и др.] // Каучук и резина. – 1985. – №5. – С. 23-24.
89. Seichiro, H. Differential thermal analysis of synthetic antioxidant for lubricating oils / H. Seichiro, O. Michihiro // J. Jap. Petrol. Inst. – 1982. – V. 25. – №6. – P. 398-400.
90. Фенольные стабилизаторы, состояние и перспективы. Тематический обзор / Я. А. Гурвич [и др.] – М.: ЦНИИТЭНефтехим., 1990. – 74 с.
91. Pat 4173541 USA, МКИ C10M1/26. Polynuclear hindered phenols and stabilized organic materials containing the phenols / K.R. Molt; заявитель и патентообладатель Cincinnati Milacrom Chemicals Inc. – №4173541; заявл.05.06.78; опубл. 06.11.79.
92. Гурвич, Я.А. Структура и антиокислительная активность некоторых бис- и трисфенолов / Я.А. Гурвич, И.Г. Арзаманова, Г.Е. Заиков // Химическая физика. – 1996. – Т.15. – №1. – С. 23-42.
93. Четкина, Л.А. Структура кристаллов 2,4,6-три-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)мезитилена / Л.А. Четкина [и др.] // Докл. АН СССР. – 1978. – Т.242. – №1. – С. 103-106.
94. Бухаров, С.В. Кристаллическая и молекулярная структура 2,4,6-трис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)резорцина / С.В. Бухаров [и др.] // ЖОХ. – 2002. – Т.72. – Вып.2. – С. 290-293.
95. Химия 2000: справочник производителей химической продукции / под ред. М.Г. Васильева. – М.: Изд. ОАО «НИИ-ТЭХИМ», 1999. – 297 с.
96. Мукменева, Н.А. Полифункциональные стабилизаторы полимеров, содержащие фрагменты гидроксибензофенона и пространственно затрудненного фенола / Н.А. Мукменева [и др.] // ВМС. – 1998. – Б40. – №9. – С. 1506-1510.
97. Агуйло, А. Муравьиная кислота / А. Агуйло, Т. Хорленко // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1980. – №11. – С. 104-113.
98. Чайковский, М.П. Производство муравьиной кислоты на основе СО / М.П. Чайковский, А.Р. Бейн // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1980. – №11. – С. 89-91.

99. Легоцки, П. Параметры диффузии антиозонантов различного строения в технических резинах / П. Легоцки, С.М. Кавун, Л. Сировый // Тез. докл. IX конференции «Деструкция и стабилизация полимеров». Москва, 2001. – С.106-107.
100. Эммануэль, Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эммануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
101. А.с. 1164233 СССР, МКИ С07D277/70. N-(4-окси-3,5-ди-трет-бутилбензил)бензтиазолтион-2 в качестве пассиватора металлов переменной валентности в поли-4-метилпентене-1 и полипропилене / П.А. Кирпичников; заявитель и патентообладатель Казанский гос. технол. ун-т. – №3730814/23-04; заявл. 18.04.84; опубл. 1985г.
102. Мукменева, Н.А. Синтез и структура N-(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензил)бензотиазол-2-тиона / Н.А. Мукменева [и др.] // ЖОрХ. – 1990. – Т.26. – Вып.12. – С. 2493-2497.
103. А.с. 534449 СССР, МКИ С07С12717. 3,5-Ди-трет-бутил-4-оксибензилмочевина как стабилизирующая присадка к углеводородным топливам / Т.П. Вишнякова; заявитель и патентообладатель Московский ин-т нефтехим. и газовой пром-ти. – №2164320/23-04; заявл. 25.07.75; опубл. 1976г.
104. Кривенко, Л. В. Тиомочевины в реакциях ингибирования окисления органических субстратов / Л.В. Кривенко, Е.Н. Черезова, Н.А. Мукменева // ЖПХ. – 2000. – Т. 73. – Вып.7. – С. 1193-1197.
105. Глебова, Е.В. Синтез и исследование антиокислителей типа карбамидных производных 2,6-ди-трет-бутилфенола / Е.В. Глебова [и др.] // Нефтехимия. – 1982. – Т. 22. – №1. – С. 82-85.
106. Ho Cong Xinh. Preparation of amine antioxidants for rubbers / Ho Cong Xinh // Hoa Hoc Cong Nghiep Hoa Chat. – 1996. – №1. – Р. 16-18.
107. Ehrhardt, D. Каликс(4)аренполиолы. Новая группа противостарителей для эластомеров / D. Ehrhardt // Gummi, Fasern Kunststoffe. – 1992. – Bd.45. – №5. – S.231-239.
108. Ehrhardt D. Каликс(4)аренполиолы. Новая группа противостарителей для эластомеров. Часть II/ D. Ehrhardt // Gummi, Fasern Kunststoffe. – 1992. – Bd.45. – №7. – S.358-361.

109. Pat. DD 290427 Germany, Cl. C08J3/20. Antioxidants for natural and synthetic rubbers / D. Ehrhardt; заявитель и патентообладатель Karl-Marx-Universitaet Leipzig. – №335781; заявл. 18.12.89; опубл. 29.05.91.
110. Заявка на пат. 19734964 Германия, МКИ C07D498/10. Neue Lichtschutzmittel auf Basis von Calix(n)arenen und Resorcin(n)arenen / M. Mehrer; заявитель и патентообладатель Clariant GmbH. – №197349641; заявл. 13.08.97; опубл. 18.02.99.
111. Pat. DD 291902 Germany, Cl. C08J3/20. Phenolic calixarenes as stabilizers for natural and synthetic rubbers / D. Ehrhardt; заявитель и патентообладатель Karl-Marx-Universitaet Leipzig. – №320054; заявл. 23.09.88; опубл. 18.07.91.
112. Hogberg, A.G. Two stereoisomeric macrocyclic resorcinol-acetaldehyde condensation products / A.G. Hogberg // J. Org. Chem. – 1980. – V.45. – №22 – P. 4498-4500.
113. Tunstad, L.M. Host-Guest Complexation. 48. Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands / L.M. Tunstad [and oth.] // J. Org. Chem. – 1989. – V.54. – №6. – P. 1305-1312.
114. Белами, Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Белами. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
115. Коваленко, В.И. / В.И. Коваленко [и др.] // Сборник статей Ч.1. Материалы 5 Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик, 1998. – С. 126-131.
116. Bert T.G.Lutz, Gonzalo Astarboa, Joop H. Van der Maas, Rob G. Janssen, Willem Verboom, David N. Reinhoudt // Vibrational Spectroscopy. – 1995. – Vol.10. – P. 29-40
117. Leo C. Groenen, Erich Steinuender, Bert T.G.Lutz, Joop H. Van der Maas, David N. Reinhoudt // J.Chem.Soc.Perkin Trans 2. – 1992. – P. 1893-1898.
118. Стабилизаторы поливинилхлорида и сополимеров винилхлорида. Тематический обзор / Н.А. Глазунова [и др.]. – М.: ЦНИИТЭХим, 1968. – 96 с.
119. Жунгиету, Г.И. Изатин и его производные / Г.И. Жунгиету, М.А. Рехтер. – Кишинев: Штиинца, 1977. – 225 с.
120. Нугуманова, Г.Н. Синтез пространственно-затрудненных фенольных соединений на основе производных индола /

- Г.Н. Нугуманова [и др.] // Вестник КГТУ. – 2005. – №2, ч. II. – С. 157-163.
121. Общая органическая химия: Т.8 / под ред. Н.К. Кочеткова. – М.: Химия, 1985. – 751 с.
122. Химическая энциклопедия: Т.2 / М.: "Советская энциклопедия", 1990. – С. 232.
123. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, В.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
124. Справочник химика: Т.3 / М.: Госхимиздат, 1952. – 1191 с.
125. Бухаров, С.В. Синтез пространственно затрудненных фенольных соединений на основе 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилацетата / С.В. Бухаров [и др.] // ЖОрХ. – 2004. – Т.40. – Вып.3. – С. 327-334.
126. Флегонтов, С.А. Гидразоны. Пространственное строение бензоилгидразонов ароматических альдегидов / С.А. Флегонтов [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1976. – № 3. – С. 559-565.
127. Palla, G. Conformational behaviour and E/Z isomerization of N-acil and N-aroylehidrazones / G. Palla, G. Predieri, P. Domiano // Tetrahedron. – 1986. – V.42. – №13. – P. 3649-3654.
128. А.с. 1098935 СССР, МКИ C07D241/04. N-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил)пиперазин в качестве стабилизатора для непредельных углеводородов и их хлорпроизводных / Р.Н. Загидуллин; заявитель и патентообладатель Стерлитамак. ПО «Каустик». – №3511902/23-04; заявл. 16.11.82; опубл. 1984г.
129. Горбунов, Д.Б. Соли галогенангидридов карбоновых кислот и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-N,N-диметилбензиламина в реакции бензилирования / Д.Б. Горбунов, В.В. Ершов, Г.А. Никифоров // Изв. АН. Сер. хим. – 1993. – №3. – С. 526-529.
130. Горбунов, Д.Б. Соль ацетилхлорида и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-N,N-диметилбензиламина в реакции бензилирования органических и неорганических соединений серы / Д.Б. Горбунов // Изв. АН. Сер. хим. – 1994. – №1. – С. 98-102.

131. Бучаченко, А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы / А.Л. Бучаченко // Усп. химии. – 1999. – Т.68. – №2. – С. 99-117.
132. Бухаров, С.В. Процессы самоассоциации в ряду пространственно затрудненных фенольных соединений / С.В. Бухаров [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т.6. – №1. – С. 37-41.
133. Бухаров, С.В. Структура и межмолекулярные взаимодействия N-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)тиомочевин / С.В. Бухаров [и др.] // ЖОХ. – 2004. – Т.74. – №11. – С. 1864-1870.
134. Valle, G. The crystal and molecular structure of 1-thiocarbamoylimidazolidine-2thione / G Valle // Acta Crystallogr. Sect. B – 1970. – V26. – P. 468-477.
135. Pathirana H.M.K.K., Weiss T.J., Reibenspies J.H., Zingaro R.A., Meyers E.A. // Z.Kristallogr. - 1994. - V209. - P.698-702.
136. Rao, C.N.R. Chemical applications of infrared spectroscopy / C.N.R. Rao. – N.Y. – London: Academic Press, 1963. – 683 p.
137. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 209 с.
138. Puranik, P. A new relation between the N-H stretching frequencies of primary amides / P.G. Puranik, R. Venkata // Nature. – 1961. – V.191. – P. 796-799.
139. Нугуманова, Г.Н. Структура и межмолекулярные взаимодействия N,N'-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)мочевины / Г.Н. Нугуманова [и др.] // Журн. структ. химии. – 2006. – Т.47. – № 4. – С. 799-802.
140. Colthup, N.B. Introduction to infrared and Raman spectroscopy / N.V. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley. – N.Y. – London: Academic Press., 1964. – P. 264.
141. Бухаров, С.В. Изучение межмолекулярных взаимодействий 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилацетата в кристалле и в растворах / С.И. Бухаров [и др.] // ЖОХ. – 2001. – Т.71. – Вып.10. – С. 1658-1661.
142. Грагеров, И.П. Водородная связь и быстрый протонный обмен / И.П. Грагеров, В.К. Погорелый, И.Ф. Франчук. – Киев: «Наукова думка», 1978. – 215 с.

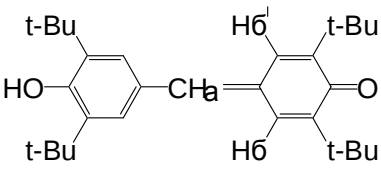
143. Бхакка, Н. Применение ЯМР в органической химии / Н. Бхакка, Д. Уильямс. – М.: Мир, 1966. – 243 с.
144. Морозик, Ю.И. Ароматический ЯМР-сдвиг (ASIS-эффект) как возможный тест в проблеме молекулярного узнавания / Ю.И. Морозик [и др.] // ЖОХ. – 1994. – Т.64. - №2. – С. 346-350.
145. Iogansen, A.V. Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(\text{XH})$ vibration in infrared spectra / A.V. Iogansen // Spectrochim. Acta. Part A 55. – №7-8. – 1999. – P. 1585-1612.
146. Мукменева, Н.А. Стабилизация цвета полимеров органическими фосфитами: дисс. ... докт. хим. Наук / Н.А. Мукменева. – Казань, 1980. – 311 с.
147. Botez, C. Antioxidanții fenolici - relanii între eficacitate și capacitate de colorare / C. Botez // Ind. ușoară. – 1974. – В21. – №12. – P. 622-624.
148. Володькин, А.А. Свойства метиленхинонов и их возможности в синтезе стабилизаторов ряда пространственно-затрудненных фенолов / А.А. Володькин, Г.Д. Остапец-Свешникова, В.В. Ершов // Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. Вып. 4. – Тамбов: НИИХимполимер, 1970. – С. 78-81.
149. Афанасьев, С.В. Исследование продуктов окисления 2,2-метиленбис(4-метил-6-трет-бутилфенола), образующихся в процессе выделения бутилкаучука БК 2045М / С.В. Афанасьев, Е.П. Лазарева, А.Н. Жданова // Вест. Моск. ун-та. – Сер. 2. Химия. – 1989. – Т.30. – №4. – С. 406-408.
150. Афанасьев, С.В. О причинах образования окрашенных продуктов на основе Агидола 1 и Агидола 2 в каучуках / С.В. Афанасьев // Каучук и резина. – 1994. – №4. – С. 20-22.
151. Galvin, M. A stable phenoxy radical inert to oxygen / M. Galvin, G.M. Coppinger // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V.79. – P. 501.
152. Походенко, В.Д. Одноэлектронное восстановление фенок- сильных радикалов металлическими Ag, Cu, Hg / В.Д. Походенко, В.А. Самарский, В.А. Хижный // ЖОрХ. – 1974. – Т.10. – Вып.6. – С. 1335-1336.

153. Бухаров, С.В. О взаимосвязи цвета и структуры в растворах гидрогальвиноксила и его солей / С.В. Бухаров [и др.] // ЖОХ. – 1998. – Т.3. – С. 211-213.
154. Ионы и ионные пары в органических реакциях / под ред. И.П. Белецкой. – М.: Мир, 1975. – 424 с.
155. Бенуэлл, К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
156. Подъячев, С.Н. Кристаллическая и молекулярная структура гидрогальвиноксила и его тетраэтиламмонийной соли / С.Н. Подъячев [и др.] // ЖОХ. – 1999. – Т.69. – Вып.2. – С. 275-282.
157. Бухаров, С.В. Влияние природы растворителя и размера катиона на свойства и структуру солей гидрогальвиноксила / С.В. Бухаров [и др.] // Тез. докл. VII Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии». Саратов, 1999. – С. 42.
158. Синтетические каучуки / под ред. Гармонова И.В. – М.: Химия, 1976. – С.618 –650.
159. Леонтьева, Н.А. Исследование ряда стабилизаторов для каучуков общего назначения / Н.А. Леонтьева [и.др.] // Тез. докл. IX конференции «Деструкция и стабилизация полимеров». Москва, 2001. – С. 107-108.
160. Briescorn, C.-H. Violett Färbung zum Chemismus der 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenols in alkalischem medium / C.-H. Briescorn, K. Ullman // Chem. Ber. – 1967. – V.100. – №2. – P. 618-623.
161. Bradley, W. Derivatives of Stilbenequinone / W. Bradley, J. Sanders // J. Chem. Soc. Feb. – 1962. – №2. – P. 480-486.
162. Бухаров, С.В. О цветостабилизации полимеров, содержащих ди(гидроксифенил)метановые стабилизаторы / С.В. Бухаров [и др.] // ЖПХ. – 2003. – Т.76. – Вып.9. – С. 1558-1562.
163. Комиссаров, В.Н. Синтез, строение и свойства некоторых пространственно-затрудненных хинонов и хиноидных соединений / В.Н. Комиссаров // Тез. докл. Всесоюзной конф. по химии хинонов и хиноидных соединений. Новосибирск, 1991. – С. 15-16.

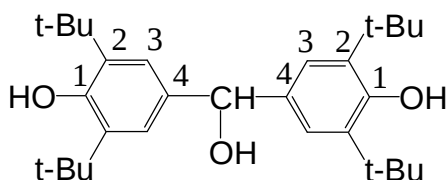
164. Комиссаров, В.Н. Фото- и термохромные основания Манниха. Производные 2,6-ди-трет-бутилфенола и ароматических орто-гидроксиальдегидов / В.Н. Комиссаров // ЖОрХ. – 1992. – Т.28. – Вып.3. – С. 513-517.
165. А.с. 1426984 СССР, МКИ С07L1/12. Композиция для пластических масс / К.С. Минскер; заявитель и патентообладатель Владимирский хим. завод. – №3966398/23-05; заявл. 14.10.85; опубл. 30.09.88.
166. Гладышев, Г.П. Стабилизация термостойких полимеров / Г.П. Гладышев, Ю.А. Ершов, О.А. Шустова. – М.: Химия, 1979. – 271с.
167. Пиотровский, К.П. Строение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К.П. Пиотровский, З.Н. Тарасова. – М.: Химия, 1980. – 264 с.
168. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 246 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

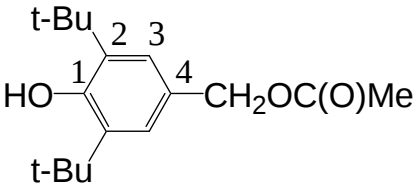
Спектры ЯМР пространственно затрудненных фенолов и хинонов

Соединение	Условия	Спектр, δ (м.д.)
1	2	3
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилфенол	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,48 с (18H, CMe_3); 5,15 с (1H, OH); 6,82 т (1H, ArH, ^3J 8 Гц); 7,18 д (2H, ArH, ^3J 8 Гц)
3,5,3',5'-Тетра- <i>трет</i> -бутил-4,4'-дигидроксибифенил	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,52 с (36H, CMe_3); 5,13 с (2H, OH); 7,25 с (4H, ArH)
3,5,3',5'-Тетра- <i>трет</i> -бутил-4,4'-дифенохинон	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,40 с (36H, CMe_3); 7,72 с (4H, =CH)
3,5-Ди- <i>трет</i> -бутилбензохинон-1,4	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,32 с (18H, CMe_3); 7,53 с (2H, =CH)
1,2-Бис(4-гидрокси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутифенил)этан (8)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,45 с (36H, CMe_3); 2,83 с (4H, CH_2); 5,05 с (2H, OH); 7,01 с (4H, ArH)
Бис(4-гидрокси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутифенил)метан (12)	ЯМР ^1H , ацетон- d_6	1,41 с (36H, CMe_3); 3,81 с (2H, CH_2); 5,86 с (2H, OH); 7,07 с (4H, ArH)
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-(3',5'-ди- <i>трет</i> -бутил-4'-гидроксибензилиден)-2,5-циклогексадиен-1-он (28)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,33 с (18H, CMe_3); 1,48 с (18H, CMe_3); 5,58 с (1H, OH), 7,00 д (1H, H _б , ^4J 2,4 Гц); 7,18 с (1H, Ha); 7,37 с (2H, ArH); 7,62 д (1H, H _{б'} , ^4J 2,4 Гц)
		

1	2	3
2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенол (11)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,44 с (18H, CMe_3); 3,39 с (3H, OCH_3); 4,34 с (2H, CH_2); 5,17 с (1H, OH); 7,13 с (2H, ArH)
Тетраэтиламмонийная соль гидрогальвиноксила (117)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,14 т (12H, Me); 1,37 с (36H, CMe_3); 3,01 к (8H, CH_2); 7,00 с (1H, =CH); 7,23 с (4H, ArH)
Комплекс калиевой соли гидрогальвиноксила с 18-краун-6 (116)	ЯМР ^1H , ацетон- d_6	1,36 с (36H, CMe_3); 3,64 с (24H, CH_2O); 6,96 с (1H, =CH); 7,39 с (4H, ArH)
Комплекс цезиевой соли гидрогальвиноксила с двумя молекулами 18-краун-6	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,42 с (36H, CMe_3); 3,60 с (48H, CH_2O); 7,27 с (5H, ArH, =CH)
Ди(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)гидроксиметан (127)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,42 с (36H, CMe_3); 2,03 с (1H, OH); 4,41 с (1H, CH); 5,02 с (2H, OH); 7,13 с (4H, ArH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	30,5 (CMe_3); 34,5 (CMe_3); 64,1 (CH); 124,7 (C^3); 135,1 (C^4); 135,3 (C^2); 152,5 (C^1)
N-[ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)]-метилморфолин (128)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,42 с (36H, CMe_3);, 2,29 т (4H, CH_2N , J^3 4,6 Гц); 3,68 т (4H, CH_2O , J^3 4,6 Гц); 3,97 с (1H, CH); 5,04 с (2H, OH); 7,22 с (4H, ArH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	30,5 (CMe_3); 34,4 (CMe_3); 53,4 (CH_2N); 67,5 (CH); 77,6 (CH_2O); 125,0 (C^3); 134,4 (C^4); 136,1 (C^2); 151,3 (C^1)



Продолжение таблицы

1	2	3
Ди(3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-гидроксифенил)-3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенилтиометан (130)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,30 с (18H, CMe_3); 1,41 с (36H, CMe_3); 5,04 с (2H, OH); 5,05 с (1H, OH); 5,19 с (1H, CH); 6,98 с (2H, ArH); 7,21 с (4H, ArH)
3,5-Ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетат (6) 	ЯМР ^1H , ацетон- d_6	1,43 с (18 H, CMe_3); 2,01 с (3H, Me); 4,98 с (2H, CH_2); 6,19 с (1H, OH); 7,20 с (2H, ArH)
	ЯМР ^1H , CCl_4	1,44 с (18H, CMe_3); 2,05 с (3H, Me); 4,93 с (2H, CH_2); 5,15 с (1H, OH); 7,08 с (2H, ArH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	21,3 к (Me); 30,3 к (CMe_3); 34,4 с (CMe_3); 67,4 т (CH_2); 126,1 д (C^3); 126,6 с (C^4); 136,2 с (C^2); 154,2 с (C^1); 171,2 с ($\text{C}=\text{O}$)
3,5-Ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилформиат (92)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,51 с (18H, CMe_3); 5,09 с (2H, CH_2); 5,25 с (1H, OH); 7,15 с (2H, ArH); 8,09 с (1H, $\text{C}(\text{O})\text{H}$)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	30,5 (CMe_3); 34,5 (CMe_3); 66,5 (CH_2O); 126,0 (C^4); 126,1 (C^3);, 136,0 (C^2); 154,2 (C^1); 160,3 ($\text{C}=\text{O}$)
2,4,6-Трис-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)мезитилен (22)	ЯМР ^1H , ацетон- d_6	1,35 с (54H, CMe_3); 2,25 с (9H, ArMe); 4,05 с (6H, CH_2); 5,79 с (3H, OH); 6,94 с (6H, ArH)

Продолжение таблицы

1	2	3
N,N-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-бензил)пиперазин (32)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,40 с (36H, CMe_3); 2,46 с (8H, CH_2N); 3,43 с (4H, ArCH_2N); 5,12 с (2H, OH); 7,04 с (4H, ArH)
N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)этанол-амин (33)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,41 с (18H, CMe_3); 2,61 т (2H, CH_2N , ^3J 5,4 Гц); 3,50 с (2H, ArCH_2N); 3,56 т (2H, CH_2O , ^3J 5,4 Гц); 5,09 с (1H, ArOH); 7,07 с (2H, ArH)
N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)диэтанол-амин (34)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,41 с (18H, CMe_3); 2,69 т (4H, CH_2N , ^3J 5,4 Гц); 3,61 с (2H, ArCH_2N); 3,61 т (4H, CH_2O , ^3J 5,4 Гц); 5,14 с (1H, ArOH); 7,06 с (2H, ArH)
	ЯМР ^1H , бензол- d_6	1,28 с (18H, CMe_3); 2,29 т (4H, CH_2N , ^3J 5,4 Гц); 3,28 т (4H, CH_2O , ^3J 5,4 Гц); 3,34 с (2H, ArCH_2N); 4,80 с (1H, ArOH); 7,03 с (2H, ArH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	30,3 (CMe_3); 34,3 (CMe_3); 55,7 (CH_2N); 59,2 (CH_2O); 59,7 (ArCH_2N); 125,3 (C^3); 128,9 (C^4); 135,9 (C^2); 152,9 (C^1)
N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)мор-фолин (35)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,41 с (18H, CMe_3); 2,41 т (4H, CH_2N , ^3J 4,6 Гц); 3,39 с (2H, ArCH_2N); 3,69 т (4H, CH_2O , ^3J 4,6 Гц); 5,11 с (1H, OH); 7,06 с (2H, ArH)

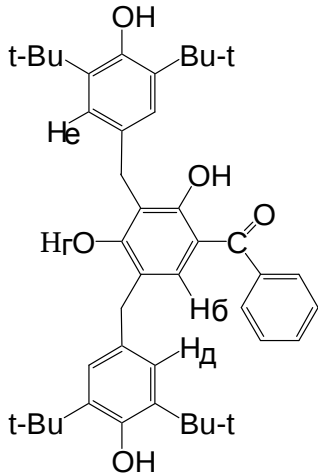
Продолжение таблицы

1	2	3
N,N'-дифенил-N,N',N''-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)гуанидин (36)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,14 с (18H, CMe_3); 1,33с (36H, CMe_3); 4,24 с (2H, ArCH_2N); 4,30 с (4H, ArCH_2N); 4,98 с (1H, OH); 5,09 с (2H, OH); 6,70-6,95 м (12H, ArH); 7,01-7,20 м (4H, ArH)
N,N'-ди(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-этилендиамин (37)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,40 с (36H, CMe_3); 2,18 с (4H, CH_2N); 2,64 с (2H, NH); 3,49 с (4H, ArCH_2N); 5,02 с (2H, OH); 7,12 с (4H, ArH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	30,4 (CMe_3); 34,2 (CMe_3); 51,8 (CH_2N); 58,6 (ArCH_2N); 124,9 (C^3); 130,6 (C^4); 135,4 (C^2); 152,0 (C^1)
Трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)амин (38)	ЯМР ^1H , CCl_4	1,49 с (54H, CMe_3); 3,49 с (6H, CH_2N); 4,95 с (3H, OH); 7,19 с (6H, ArH)
2,4-Ди-трет-бутил-6-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)фенол (78)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,30 с (9H, CMe_3); 1,40 с (27H, CMe_3); 3,94 с (2H, CH_2); 4,69 с (1H, OH); 5,13 с (1H, OH); 6,99 с (3H, ArH); 7,24 с (ArH, 1H)
2-Трет-бутил-4-метил-6-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)фенол (79)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,40 с (27H, CMe_3); 2,29 с (3H, ArCH_3); 3,92 с (2H, CH_2); 4,68 с (1H, OH); 5,11 с (1H, OH); 6,84с (1H, ArH); 7,01с (3H, ArH)
2,4-Динонил-6-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)фенол (80)*	ЯМР ^1H , CCl_4	0,50-1,95 м (38H, C_9H_{19} ; 18H, CMe_3); 3,84 с (2H, CH_2); 4,50 с (1H, OH); 4,95 с (1H, OH); 6,93 с (4H, ArH)

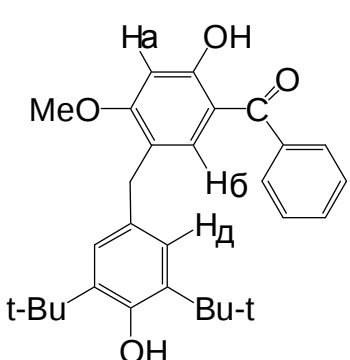
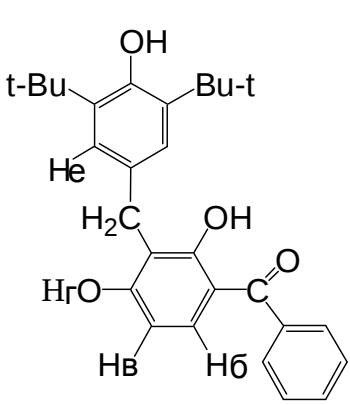
Продолжение таблицы

1	2	3
4-Нонил-2,6-ди(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидрокси-бензил)фенол (81)*	ЯМР ^1H , CCl_4	0,50-1,95 м (19H, C_9H_{19} ; 36H, CMe_3); 3,85 с (4H, CH_2); 4,54 с (1H, OH); 4,94 с (2H, OH); 6,92 с (6H, ArH)
4-Метил-2,6-ди(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидрокси-бензил)фенол (82)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,44 с (36H, CMe_3); 2,28 с (3H, Me); 3,88 с (4H, CH_2); 4,72 с (1H, OH); 5,10 с (2H, OH); 6,86 с (2H, ArH); 7,06 с (4H, ArH)
2,4,6-Трис-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)резорцин (83)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,38 с (18H, CMe_3); 1,42 с (36H, CMe_3); 3,88 с (4H, CH_2); 3,96 с (2H, CH_2); 4,82 с (2H, OH); 5,05 с (1H, OH); 5,11 с (2H, OH); 6,88 с (1H, ArH); 7,06 с (6H, ArH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	29,1 т (CH_2 , $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 125 Гц); 30,3 к (CMe_3 , $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 125 Гц); 34,2 с (CMe_3); 36,6 т (CH_2 , $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 125 Гц); 115,2; 119,1; 124,8; 124,9; 125,0; 130,1; 130,3; 136,0; 136,2; 151,8; 152,1; 152,3 (C_{Ar})
2,4,6-Трис-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)-5-метилрезорцин	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,37 с (18H, CMe_3); 1,38 с (36H, CMe_3); 2,33 с (3H, ArCH_3); 3,98 с (6H, CH_2); 4,83 с (2H, OH); 5,05 с (3H, OH); 7,00 с (4H, ArH); 7,06 с (2H, ArH)
2,6-Ди(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)-4-формилрезорцин (90)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,39 с (36H, CMe_3); 3,84 с (4H, CH_2); 5,14 с (2H, OH); 6,98 с (1H, Hб); 7,12 с (2H, Hd); 7,17 с (2H, He); 9,68 с {1H, C(O)H }; 11,65 с (1H, OH...O)

Продолжение таблицы

1	2	3
3,5-Ди-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)-2,4-дигидроксибензофенон (89) 	ЯМР ^1H, CDCl_3	1,37 с (18H, CMe_3); 1,39 с (18H, CMe_3); 3,74 с (2H, CH_2); 4,00 с (2H, CH_2); 5,08 с (1H, OH); 5,10 с (1H, OH); 5,66 с (1H, Hг); 7,00 с (2H, Hд); 7,18 с (2H, He); 7,22 с (1H, Hб); 7,35-7,67 м (5H, ArH); 12,90 с (1H, OH...O)
	ЯМР ^1H, ацетон-d_6	1,46 с (18H, CMe_3); 1,48 с (18H, CMe_3); 3,94 с (2H, CH_2); 4,14 с (2H, CH_2); 5,89 с (1H, OH); 5,97 с (1H, OH); 7,10 с (2H, Hд); 7,29 с (1H, Hб); 7,34 с (2H, He); 7,46-7,75 м (5H, ArH); 8,92 с (1H, Hг); 13,15 с (1H, OH...O)
2-Гидрокси-4-октокси-5-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)бензофенон (88)	ЯМР ^1H, CDCl_3	0,89 т (3H, CH_3); 1,10-1,65 м (10H, CH_2^3); 1,39 с (18H, CMe_3); 1,74-1,95 м (2H, $\text{CH}_2^{\text{ж}}$); 3,71 с (2H, Ar-CH_2-Ar); 4,03 т (2H, CH_2O; ^3J 6,5 Гц); 5,03 с (1H, OH); 6,47 с (1H, Ha); 6,95 с (2H, Hд); 7,24 с (1H, Hб); 7,35-7,65 м (5H, Ar-H); 12,69 с (1H, OH...O)

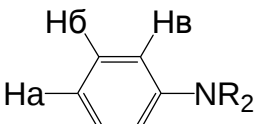
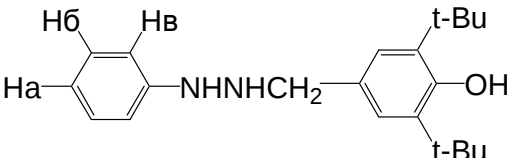
Продолжение таблицы

1	2	3
2-Гидрокси-4-метокси-5-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)бензофенон (87) 	ЯМР ^1H, CDCl_3	1,38 с (18H, CMe_3); 3,71 с (2H, CH_2); 3,90 с (3H, MeO); 5,04 с (1H, OH); 6,50 с (1H, Ha); 6,94 с (2H, Hд); 7,21 с (1H, Hб); 7,35-7,55 м (5H, ArH); 12,68 с (1H, OH...O)
	ЯМР ^{13}C, CDCl_3	30,3 (CMe_3); 34,2 (CMe_3); 34,8 (ArCH_2Ar); 55,7 (MeO); 99,2; 112,3; 122,3; 125,3; 128,1; 128,7; 130,7; 131,3; 134,6; 135,7; 138,3; 151,9; 164,0; 165,1 (C_{Ar}); 199,8 (C=O)
2,4-Дигидрокси-3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)бензофенон (64) 	ЯМР ^1H, CDCl_3	1,42 с (18H, CMe_3); 4,02 с (2H, CH_2); 5,11 с (1H, OH); 5,55 с (1H, Hг); 6,31 д (1H, Hв, ^3J 8,5 Гц); 7,21 с (2H, He); 7,39 д (1H, Hб, ^3J 8,5 Гц); 7,42-7,84 м (5H, ArH)
	ЯМР ^{13}C, CDCl_3	28,2 (CH_2); 30,4 (CMe_3); 34,3 (CMe_3); 103,8; 107,6; 107,8; 113,4; 115,5; 125,3; 128,2; 128,9; 129,8; 131,3; 133,6; 136,0; 136,4; 138,6; 152,4; 161,3; 164,0; 166,3 (C_{Ar}); 200,5 (C=O)
2,3,5-Трис(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)гидрохинон (91)	ЯМР ^1H, ацетон-d	1,36 с (54H, CMe_3); 4,03 с (6H, CH_2); 5,78 с (3H, OH); 6,42 с (1H, ArH); 7,03 с (6H, ArH); 8,03 с (2H, ArOH)

Продолжение таблицы

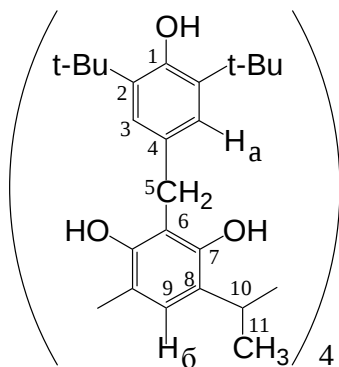
1	2	3
2,3,5-Трис(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)бензохинон	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,35 с (54H, CMe_3); 3,89 с (6H, CH_2); 5,03 с (3H, OH); 5,71 с (1H, =CH); 6,96 с (6H, ArH)
N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)бензтиазол-2-тион (48)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,42 с (18H, CMe_3);, 5,12 с (1H, OH); 5,53 с (2H, CH_2); 7,10 – 7,55 м (6H, ArH)
N,N'-ди(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-мочевина (94)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,42 с (36H, CMe_3); 4,29 с (4H, CH_2); 4,56 с (2H, NH); 5,19 с (2H, OH); 7,10 с (4H, ArH)
N-фенил-N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)тиомочевина (46)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,34 с (18H, CMe_3); 5,15 с (1H, OH); 5,31 с (2H, CH_2); 5,60 с (ушир.) (2H, NH_2); 6,88-7,11 м (4H, ArH); 7,25-7,44 м (3H, ArH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	30,3 (CMe_3); 34,3 (CMe_3); 59,3 (ArCH_2N); 126,2; 127,1; 128,1; 128,9; 130,1; 135,7; 140,8; 153,4 (C_{Ar}); 182,1 ($\text{C}=\text{S}$)
N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)тиомочевина (45)	ЯМР ^1H , ацетон- d_6	1,42 с (18H, CMe_3); 4,62 с (2H, CH_2); 6,03 с (1H, OH); 6,57 с (2H, NH_2); 7,20 с (2H, Ar-H); 7,36 с (1H, NH)
	ЯМР ^{13}C , ацетон- d_6	30,34 (CMe_3); 35,12 (CMe_3);, 49,68 ($\text{CH}_2\text{-N}$); 125,48 (C^3); 130,24 (C^4); 138,32 (C^2); 154,06 (C^1); 185,16 ($\text{C}=\text{S}$)

Продолжение таблицы

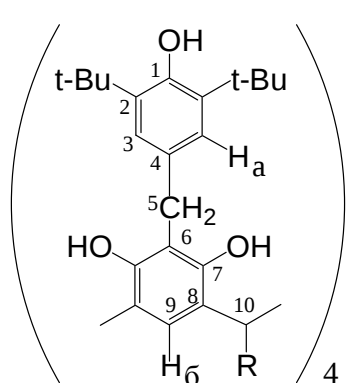
1	2	3
Бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)дифениламин (93)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,41 с (ушир.) (36H, CMe_3); 3,81 с (ушир.) (4H, CH_2); 4,97 с (ушир.) (3H, OH, NH); 6,70-7,50 м (12H, ArH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	30,3 (CMe_3); 34,1 (CMe_3); 41,0 (ArCH_2Ar); 117,0; 117,7; 118,3; 125,0; 129,3; 131,7; 135,3; 151,5 (C_{Ar})
N,N-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-анилин (40)  R = $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}-4-(t\text{-Bu})_2-3,5$	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,38 с (36H, CMe_3); 4,49 с (4H, CH_2); 5,10 с (2H, OH); 6,69 т (1H, Ha); 6,84 д (2H, Hv); 7,02 с (4H, Ar-H); 7,11-7,26 м (2H, Hb)
N-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзиланилин (39)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,44 с (18H, CMe_3); 4,19 с (2H, CH_2); 5,21 с (1H, OH); 6,65-6,85 м (3H, Ha, Hv); 7,15-7,30 м (4H, ArH, Hb)
Тетра-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-гидразин	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,35 с (72H, CMe_3); 3,83 с (8H, CH_2); 4,93 с (4H, OH); 7,04 с (8H, ArH)
N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-N'-фенилгидразин (42)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,46 с (18H, CMe_3); 3,44 с (широкий) (2H, NH); 4,47 с (2H, CH_2); 5,11 с (1H, OH); 6,79 т (1H, Ha); 7,03 с (2H, ArH); 7,10-7,35 м (4H, Hb, Hv)
		

Продолжение таблицы

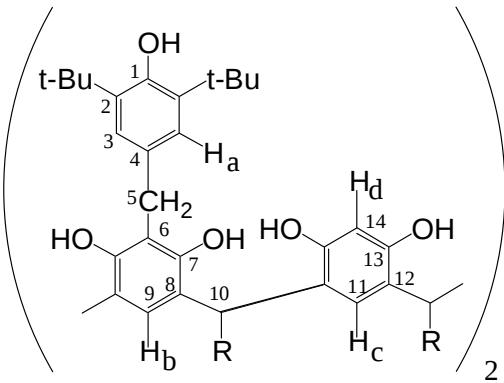
1	2	3
N,N-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-N'-фенилгидразин (43)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,47 с (36H, CMe_3); 3,77 с (4H, CH_2); 4,65 с (1H, NH); 5,08 с (2H, OH); 6,74 т (1H, Ha); 6,93 д (2H, Hв); 7,10-7,35 м (6H, Hб, ArH)
N,N,N'-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-N'-фенилгидразин (44)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,27 с (18H, CMe_3); 1,40 с (36H, CMe_3); 3,90 с (4H, CH_2); 4,54 с (2H, CH_2); 4,96 с (1H, OH); 4,99 с (2H, OH); 6,75 т (1H, Ha); 6,91 с (2H, ArH); 7,13 с (4H, ArH); 7,14-7,35м (4H, Hб, Hв)
4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,11,17,19-тетракис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетраметилпентацикло[19.3.1.1 ^{3,7} .1 ^{9,13} .1 ^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23 додекаена (96)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,39 с (72H, CMe_3); 1,77 д (12H, Me, ^3J 7,0 Гц); 3,89 с (8H, CH_2); 4,60 к (4H, CH, ^3J 7,0 Гц); 5,08 с (4H, OH); 6,34 с (8H, OH); 7,00 с (8H, Ha); 7,33 с (4H, Hб)
	ЯМР ^1H , ацетон- d_6	1,37 с (72H, CMe_3); 1,73 д (12H, Me; ^3J 7,0 Гц); 3,89 с (8H, CH_2); 4,60 к (4H, CH; ^3J 7,0 Гц); 5,72 с (4H, OH), 7,18 с (8H, Ha); 7,52 с (4H, Hб); 7,88 с (8H, OH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	20,5 к (C^{11} , $^1\text{J}_{\text{C-H}}$ 125,0 Гц); 28,3 д (C^{10} , $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 130,0 Гц); 29,4 т (C^5 , $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 90,0 Гц); 30,2 к (CMe_3 , $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 120,0 Гц); 34,3 с (CMe_3); 114,0 с (C^8); 121,6 д (C^9 , $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 146,0 Гц); 125,0 д (C^3 , $^1\text{J}_{\text{CH}}$ 153,0 Гц); 125,5 с (C^6); 128,9 с (C^4); 136,5 с (C^2); 149,0 с (C^7); 152,6 с (C^1)

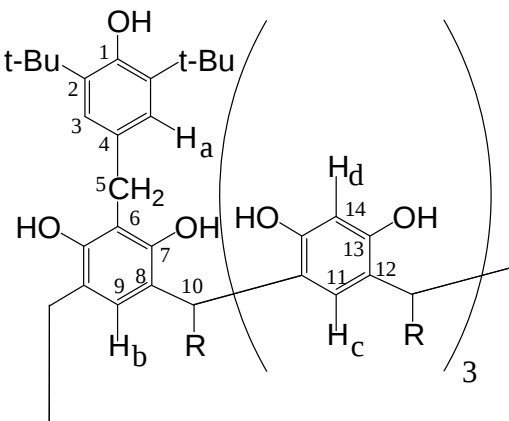


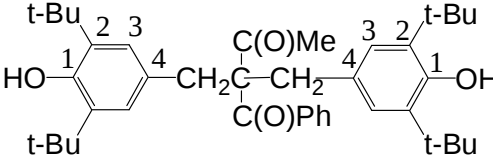
Продолжение таблицы

1	2	3
4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,11,17,23-тетра(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетраэтилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (97a) 	ЯМР ¹H, CDCl₃ ЯМР ¹³C, CDCl₃	0,93 т (12 H, Me, ³J 6,97 Гц); 1,38 с (72 H, CMe₃); 2,18 м (8 H, CH₂); 3,93 с (8 H, CH₂); 4,23 т (4 H, CH, ³J 7,0); 5,09 с (4 H, OH); 6,53 с (8 H, OH); 6,99 с (8 H, Ha); 7,34 с (4 H, Hб) 12,1 к (Me, ¹J 125,0 Гц); 27,2 т (CH₂, ¹J 125,0 Гц); 28,4 д (C¹⁰, ¹J 130,0 Гц); 29,7 т (C⁵, ¹J 90,0 Гц); 33,1 к (CMe₃, ¹J 120,0 Гц); 30,9 с (CMe₃); 113,7 с (C⁸); 121,4 д (C⁹, ¹J 150,0 Гц); 124,1 д (C³, ¹J 150,0 Гц); 124,3 с (C⁶); 128,5 с (C⁴); 136,2 с (C²); 149,2 с (C⁷); 152,2 с (C¹)
4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,11,17,23-тетра(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетрапропилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (97б)	ЯМР ¹H, CDCl₃	0,90 т (12 H, Me; ³J 6,97 Гц); 1,39 с (72 H, CMe₃); 1,68 м (8 H, CH₂); 2,18 м (8 H, CH₂); 3,95 с (8 H, CH₂); 4,33 т (4 H, CH, ³J 7,0 Гц); 5,09 с (4 H, OH); 6,53 с (8 H, OH); 6,99 с (8 H, Ha); 7,34 с (4 H, Hб)

Продолжение таблицы		
1	2	3
4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,11,17,23-тетра(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетрапентилпента-цикло [19.3.1.1 ^{3,7} .1 ^{9,13} .1 ^{15,19}] октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (97в)	ЯМР ¹ H, CDCl ₃	0,89 т (12 H, Me, ³ J 6,97 Гц); 1,37 с (72 H, CMe ₃); 1,57 м (24 H, CH ₂); 2,20 м (8 H, CH ₂ CH); 3,91 с (8 H, CH ₂); 4,51 т (4 H, CH, ³ J 7,0 Гц); 5,09 с (4 H, OH); 6,28 с (8 H, OH); 6,97 с (8 H, Ha); 7,25 с (4 H, Hб)
	ЯМР ¹³ C, CDCl ₃	13,1 к (Me, ¹ J 150,0 Гц); 21,5 м [(CH ₂) ₃]; 26,6 т (CH ₂ CH, ¹ J 125,0 Гц); 28,4 д (C ¹⁰ , ¹ J 130,0 Гц); 29,6 т (C ⁵ , ¹ J 90,0 Гц); 31,8 к (CMe ₃ , ¹ J 120,0 Гц); 33,5 с (CMe ₃); 111,7 с (C ⁸); 119,5 д (C ⁹ , ¹ J 150,0 Гц); 121,7 д (C ³ , ¹ J 150,0 Гц); 126,5 с (C ⁶); 128,9 с (C ⁴); 134,2 с (C ²); 147,2 с (C ⁷); 150,3 с (C ¹)
4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,17-ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетраоктилпента-цикло-[19.3.1.1 ^{3,7} .1 ^{9,13} .1 ^{15,19}] октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (99д)	ЯМР ¹ H, CDCl ₃	0,89т (12 H, Me, ³ J 7,0 Гц); 1,28 м [40 H, (CH ₂) ₅]; 1,39 м (36 H, CMe ₃); 1,70 м (8 H, CH ₂ Me); 2,17 м (8 H, CH ₂ CH); 3,93 с (4 H, CH ₂); 4,28 т (4 H, CHCH ₂ , ³ J 7,0 Гц); 5,02 с (2 H, OH); 6,09 с (8 H, OH); 6,30 с (2 H, Hd); 6,49 с (4 H, Ha); 6,93 с (2 H, Hб); 7,03 с (2 H, Hс)

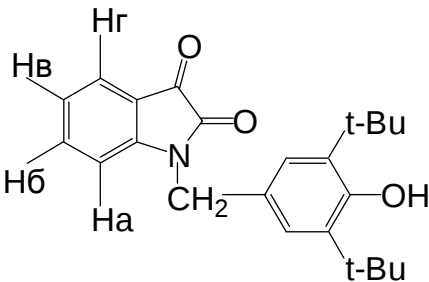
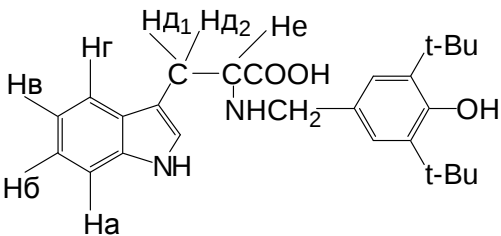
1	2	3
4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,17-ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетрагептилпентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (99г) 	ЯМР ¹H, CDCl₃	0,88 т (12 H, Me, ³J 7,0 Гц); 1,28 м [32 H, (CH₂)₄CH₂]; 1,38 м (36 H, CMe₃); 1,43 м (8 H, CH₂Me); 2,16 м (8 H, CH₂CH); 3,93 с (4 H, CH₂); 4,28 т (4 H, CHCH₂, ³J 7,0 Гц); 5,08 с (2 H, OH); 6,11 с (8 H, OH); 6,29 с (2 H, Hd); 6,51с (2 H, Ha); 6,96 с (2 H, Hb); 7,02 с (2 H, Hc)
	ЯМР ¹³C, CDCl₃	14,1 к (CH₃, ¹J 125,0 Гц); 22,7 м [(CH₂)₄]; 29,4 т (CH₂CH, ¹J 90,0 Гц); 30,3 д (C¹⁰, ¹J 130,0 Гц); 31,9 т (C⁵, ¹J 90,0 Гц); 34,4 к (CMe₃, ¹J 120,0 Гц); 35,6 с (CMe₃); 114,0 с (C^{8,12}); 121,6 м (C^{9,11}); 124,8 д (C³, ¹J 150,0 Гц); 125,4 с (C⁶); 130,2 с (C⁴); 136,3 д (C¹⁴, ¹J 150,0 Гц); 136,5 с (C²); 149,5 с (C^{7,13}); 158,0 с (C¹)
4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,17-ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетранонилцикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}] октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (99е)	ЯМР ¹H, CDCl₃	0,89 т (12 H, Me, ³J 7,0 Гц); 1,29 м [48 H, (CH₂)₆]; 1,43 с (36 H, CMe₃); 1,89 м (8 H, CH₂Me); 2,17 м (8 H, CH₂CH); 3,93 с (8 H, CH₂); 4,28 т (4 H, CHCH₂, ³J 7,0 Гц); 5,04 с (2 H, OH); 6,11 с (8 H, OH); 6,57 с (2 H, Hd); 6,64 с (4 H, Ha); 6,96 с (2 H, Hb); 7,22 с (2 H, Hc)

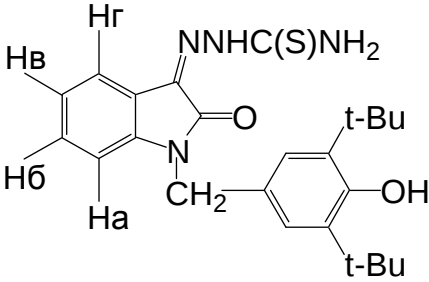
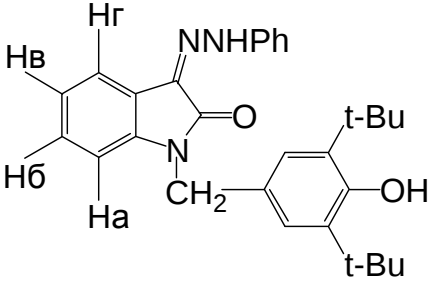
1	2	3
(99e)	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	14,05 к (CH_3 , ^1J 125,0 Гц); 22,67 м (CH_2); 29,38 т (CH_2CH , ^1J 90,0 Гц); 30,27 д (C^{10} , ^1J 130,0); 31,9 т (C^5 , ^1J 90,0 Гц); 34,35 к (CMe_3 , ^1J 120,0 Гц); 35,57 с (CMe_3); 114,0 с ($\text{C}^{8,12}$); 121,6 м ($\text{C}^{9,11}$); 124,81 д (C^3 , ^1J 150,0 Гц); 125,36 с (C^6); 130,14 с (C^4); 136,26 д (C^{14} , ^1J 150,0 Гц); 136,51 с (C^2); 149,46 с ($\text{C}^{7,13}$); 158,0 с (C^1)
4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетраундецилцикло[19.3.1.1 ^{3,7} .1 ^{9,13} .1 ^{15,19}] октакоза-1(25), 3,5,7(28),9,11,13(27),15, 17,19(26),21,23-додекаен (100ж)	ЯМР ^1H CDCl_3	0,87 м (12 Н, Me); 1,24 м [72 Н, (CH_2) ₉ Me]; 1,37 с (18 Н, CMe_3); 2,11 м (12 Н, CH_2CH); 3,91с (2 Н, CH_2); 4,35 м (4 Н, CH); 5,31 с (1 Н, OH); 6,49 с (3 Н, Hd); 6,96 с (2 Н, Ha); 6,99 с (1 Н, Hb); 7,19 с (3 Н, Hc); 7,80 с (8 Н, OH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	14,1 к (Me, ^1J 125,0 Гц); 22,7 м [(CH_2) ₁₀]; 29,3 т (CH_2CH , $^1\text{J}_{\text{C,H}}$ 150,0 Гц); 29,7 д (C^{10} , ^1J 130,0 Гц); 31,9 т (C^5 , ^1J 90,0) Гц; 35,6 к (CMe_3 , ^1J 120,0 Гц); 30,9 с (CMe_3); 124,0 с ($\text{C}^{8,12}$); 125,6 м ($\text{C}^{9,11}$); 126,7 д (C^3 , ^1J 150,0 Гц); 130,1 с (C^6); 155,9 с (C^4); 157,9 д (C^{14} , ^1J 150,0 Гц); 187,8 с (C^2); 189,2 с ($\text{C}^{7,13}$); 207,4 с (C^1)

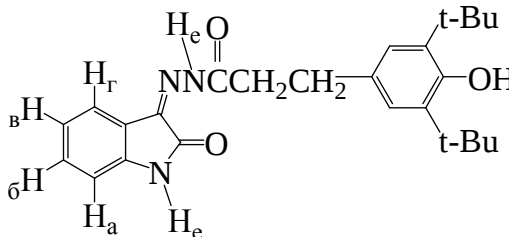
1	2	3
4,4'-[N,N,N',N'-тетра-(3'',5''-ди-трет-бутил-4''-гидроксibenзил)диамино]дифенил (41)	ЯМР ^1H , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	1,42 с (72H, CMe_3); 4,59 с (8H, CH_2); 4,95 с (4H, OH); 7,05 д (4H, ArH, ^3J 8,8 Гц); 7,22 с (8H, ArH); 7,48 д (4H, ArH, ^3J 8,8 Гц)
Этиловый эфир 2,2-бис(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)-ацетоксусной кислоты (51)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,13 т (3H, Me); 1,42 с (36H, CMe_3); 1,82 с [3H, MeC(O)]; 3,10 с (4H, CH_2); 4,03 к (2H, CH_2O); 5,02 с (2H, OH); 6,89 с (4H, ArH)
Диэтиловый эфир 2,2-бис(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)-малоновой кислоты (50)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,10 т (6H, Me); 1,42 с (36H, CMe_3); 3,18 с (4H, CH_2); 4,04 к (4H, CH_2O); 5,10 с (2H, OH); 7,03 с (4H, Ar-H)
3,3-Бис(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)ацетилацетон (49)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,39 с (36H, CMe_3); 2,05 с (6H, Me); 3,20 с (4H, CH_2); 5,03 с (2H, OH); 6,78 с (4H, ArH)
3,3-Бис(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)-бензоилацетон (52) 	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,33 с (36H, CMe_3); 1,89 с (3H, Me); 3,38 с (4H, CH_2); 5,06 с (2H, OH); 6,85 с (4H, ArH); 7,29-7,42м (2H, ArH); 7,49 т (1H, ArH); 7,65 д (2H, ArH)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	29,4 к (Me); 30,5 к (CMe_3); 34,4 с (CMe_3); 34,8 т (CH_2); 70,7 д (CH); 125,0 д (C^3); 128,6 с (C^4); 136,1 с (C^2); 152,5 с (C^1); 203,2 с (C=O)

Продолжение таблицы

1	2	3
3-(3',5'-Ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)ацетил-ацетон (53)	ЯМР ^1H , CDCl_3	Кетонная форма: 1,42 с (18H, CMe_3); 2,12 с (6H, Me); 3,05 д (2H, CH_2 , ^3J 7,4 Гц); 3,89 т (1H, CH, ^3J 7,4 Гц); 5,05 с (1H, OH); 6,88 с (2H, ArH) Енольная форма: 1,43 с (18H, CMe_3); 2,10 с (6H, Me); 3,53 с (2H, CH_2); 5,00 с (1H, OH); 6,85 с (2H, ArH); 16,71 с (1H, OH...O)
3-(3',5'-Ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)бензоил-ацетон (54)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,35 с (18H, CMe_3); 2,16 с (3H, Me); 3,15-3,35 м (2H, CH_2); 4,74 т (1H, CH, ^3J 7,2 Гц); 5,04 с (1H, OH); 6,91 с (2H, ArH); 7,33-7,48 м (2H, ArH); 7,55 т (1H, ArH, ^3J 7,5 Гц); 7,85 д (2H, ArH, ^3J 7,5 Гц)
Ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)сульфид (55)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,28 с (36H, CMe_3); 3,65 с (4H, CH_2); 5,15 с (2H, OH); 7,14 с (4H, ArH)
3,5-Ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилмеркаптан (56)	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,44 с (18 H, CMe_3); 1,75 т (1H, SH ^3J 7,3 Гц); 3,71 д (2H, CH_2 ^3J 7,3 Гц); 5,15 с (1H, OH); 7,12 с (2H, ArH)
2,6-Ди-трет-бутил-4-меркаптофенол	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,44с (18 H, CMe_3); 3,36с (1 H, SH); 5,16 с (1H, OH); 7,19с (2H, ArH)
N,N-ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-гидразид β -(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (47)	ЯМР ^1H , DMCO-d_6 , 140°C	1,40 с (54H, CMe_3); 2,23 т {2H, $\text{CH}_2\text{C(O)}$ }; 2,50 т (2H, CH_2Ar); 3,86 с (4H, ArCH_2N); 6,15 с (1H, OH); 6,24 с (2H, OH); 6,85 с (2H, ArH); 7,11 с (4H, ArH); 7,56 с (1H, NH)

1	2	3
1-(3,5-Ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-1H-индол-2,3-дион (102) 	ЯМР ^1H, CDCl_3	1,40с (18H, CMe_3); 4,81с (2H, CH_2); 5,23с (1H, OH); 6,91д (1H, H_a, ^3J 7,5 Гц); 7,09т (1H, H_b, ^3J 7,2 Гц); 7,16с (2H, ArH); 7,55т (1H, H_6, ^3J 7,5 Гц); 7,60д (1H, H_g, ^3J 7,2 Гц)
	ЯМР ^{13}C, CDCl_3	30,45 (CMe_3); 34,54 (CMe_3); 44,61 (CH_2); 111,18; 118,02; 123,83; 124,90; 125,51; 125,61; 136,86; 138,33; 151,45; 153,89 (C_{Ar}); 158,50 (NC=O); 183,74 (C=O)
2-(3,5-Ди-трет-бутил-4-гидроксibenзиламино)-3-(1H-индол-3-ил)пропионовая кислота (105) 	ЯМР ^1H, CD_3OD	1,36с (18H, CMe_3); 3,20-3,25дд (1H, H_{d1}, ^2J 15,3 Гц, ^3J 8,8 Гц); 3,45-3,52дд (1H, H_{d2}, ^2J 15,3 Гц, ^3J 4,6 Гц); 3,77-3,82дд (1H, H_e, ^3J 8,8 Гц, ^3J 4,6 Гц); 3,93с (2H, CH_2); 7,02т (1H, H_b, ^3J 8,2 Гц); 7,03с (2H, ArH); 7,12т (1H, H_6, ^3J 8,2 Гц); 7,18с (1H, =CH); 7,37д (1H, H_a, ^3J 8,2 Гц); 7,60д (1H, H_g, ^3J 8,2 Гц)
	ЯМР ^{13}C, CD_3OD	28,00 (CH_2); 30,59 (CMe_3); 35,51 (CMe_3); 51,87 (CH_2N); 62,50 (CHN); 109,33 ($=\text{C}-\text{CH}_2$); 125,14 ($=\text{CH}-\text{NH}$); 112,53; 119,33; 120,33; 122,87; 123, 27; 127,38; 128,39; 138,34; 139,79; 156,27 (ArH); 173,67 (C=O)

1	2	3
Тиосемикарбазон 1-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-1Н-индол-2,3-диона (106б) 	ЯМР ^1H, бензол-d_6	1,40с (18H, CMe_3); 4,96с (2H, CH_2); 6,11с (1H, OH); 7,13т (1H, $\text{H}_\text{в}$, ^3J 7,3 Гц); 7,17д (1H, $\text{H}_\text{а}$, ^3J 7,9 Гц); 7,30с (2H, ArH); 7,40т (1H, $\text{H}_\text{б}$, ^3J 7,9 Гц); 7,71д (1H, $\text{H}_\text{г}$, ^3J 7,3 Гц); 8,17с (1H, NH_2); 8,44с (1H, NH_2); 11,62с (1H, NH)
	ЯМР ^{13}C, CDCl_3	30,45 (CMe_3); 34,54 (CMe_3); 44,19 (CH_2); 110,38; 119,71; 121,09; 123,37; 124,99; 125,92; 128,57; 131,69; 136,71; 143,85 (ArH); 153,84 ($\text{C}=\text{N}$); 161,27 ($\text{C}=\text{O}$); 180,36 ($\text{C}=\text{S}$)
1-(3,5-Ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-3-(фенилгидразон)-1,3-дигидроиндол-2-он (106а) 	ЯМР ^1H, CDCl_3	1,41с (18H, CMe_3); 4,90с (2H, CH_2); 5,19с (1H, OH); 6,92д (1H, $\text{H}_\text{а}$, ^3J 8,0 Гц); 7,00-7,50м (7H, ArH); 7,17с (2H, ArH); 7,67д (1H, $\text{H}_\text{г}$, ^3J 8,0 Гц); 12,85с (1H, NH)
	ЯМР ^{13}C, CDCl_3	30,49 (CMe_3); 34,55 (CMe_3); 43,75 (CH_2); 109,62; 114,61; 119,12; 121,69; 123,38; 124,68; 126,82; 127,29; 128,12; 129,66; 136,55; 140,87; 142,98 (C_Ar); 153,58 ($\text{C}=\text{N}$); 162,47 ($\text{C}=\text{O}$)

1	2	3
(2-Оксо-1,2-дигидроиндол-3-илиден)-гидразид 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты (108a). Т.пл. 214-216°C 	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,45с (18H, CMe_3); 3,00т (2H, CH_2Ar, ^3J 7,8 Гц); 3,21т (ушир.) [2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$]; 5,07с (1H, OH); 6,97д (1H, H_a, ^3J 7,7 Гц); 7,08с (2H, ArH); 7,14т (1H, H_b, ^3J 7,6 Гц); 7,41т (1H, H_6, ^3J 7,7 Гц); 7,64с (ушир.) (1H, H_r); 7,88с (1H, NH_d); 9,40с (1H, NH_e)
(2-Оксо-1,2-дигидроиндол-3-илиден)-гидразид 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты (108б). Т.пл. 223-224°C	ЯМР ^1H , CDCl_3	1,47с (18H, CMe_3); 2,74т (уширенный) [(0,5H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$); 3,01т (2H, CH_2Ar, ^3J 7,8 Гц); 3,16т (1,5H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, ^3J 7,8 Гц)]; 5,09с (1H, OH); 6,94д (1H, H_a, ^3J 7,8 Гц); 7,03-7,16м (3H, ArH, H_b); 7,35т (1H, H_6, ^3J 7,8 Гц); 7,60д (1H, H_r, ^3J 7,3 Гц); 7,80с; 7,90с; 8,13с (1H, NH_d); 12,43с; 12,95с (1H, NH_e)
	ЯМР ^{13}C , CDCl_3	30,35 (CMe_3); 30,50 (CH_2Ar); 34,32 (CMe_3); 34,52 [$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$]; 111,00; 120,59; 120,82; 123,20; 124,89; 131,13; 131,52; 132,91; 136,12; 140,93 (C_{Ar}); 152,19 ($\text{C}=\text{N}$); 162,62 ($\text{NH}-\text{C}=\text{O}$); 175,79 ($\text{C}=\text{O}$)

Продолжение таблицы

1	2	3
4-[3,3-Бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-3Н-индол-2-илметилен]-2,6-ди-трет-бутил-циклогекса-2,5-диенон (103)	ЯМР ^1H , ацетон- d_6	1,17с (36Н, CMe_3); 1,23с (9Н, CMe_3); 1,37с (9Н, CMe_3); 3,42дд (4Н, CH_2 , ^2J 14 Гц); 5,68с (2Н, ОН); 6,57с (4Н, H_e); 7,28д (1Н, H_b , ^3J 7,7 Гц); 7,31тд (1Н, H_b , ^3J 7,7 Гц, ^4J 1 Гц); 7,40д (1Н, H_a , ^4J 2 Гц); 7,42тд (1Н, H_r , ^3J 7,7 Гц, ^4J 1 Гц); 7,50с (1Н, $=\text{CH}$); 7,69д (1Н, H_d , ^3J 7,7 Гц); 8,66д (1Н, $\text{H}_{a'}$, ^4J 2 Гц)
	ЯМР ^{13}C , ацетон- d_6	30,03 (CMe_3); 30,19 (CMe_3); 30,74 (CMe_3); 34,99с (CMe_3); 36,00с (CMe_3); 36,33с (CMe_3); 43,25т (CH_2 , ^1J 129 Гц); 67,13с (C^3); 122,26дд (C^7 , ^1J 161 Гц, ^3J 8,4 Гц); 124,63дд (C^4 , ^1J 159 Гц, ^3J 7,5 Гц); 126,90д (C^6 , ^1J 155 Гц); 126,90д (C^{16} , ^1J 155 Гц); 128,01т (C^{15} , ^2J 5 Гц); 128,78дд (C^5 , ^1J 161 Гц, ^3J 7,8 Гц); 131,48д ($\text{C}^{11'}$, ^1J 164 Гц); 131,73д (C^{10} , ^1J 153 Гц); 136,34д (C^{11} , ^1J 159 Гц); 137,12с (C^{17}); 137,71с (C^{12}); 143,11с (C^9); 149,51с (C^{13}); 150,67с ($\text{C}^{13'}$); 153,37т (C^{18} , ^3J 8,7 Гц); 158,12с (C^8); 180,44с (C^2); 187,78т (C^{14} , ^3J 9,0 Гц)

* для синтеза соединений (**80**) и (**81**) были использованы нонил- и динонилфенолы с разветвленным углеводородным радикалом и четвертичным атомом углерода в 1-ом положении по отношению к ароматическому кольцу